

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-033664

(43)Date of publication of application : 04.02.2003

(51)Int.Cl.

B01J 35/04  
B01D 53/86  
F01N 3/28

(21)Application number : 2001-224975

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 25.07.2001

(72)Inventor : NODA NAOMI

SUZUKI JUNICHI

TAKAGI SHIGEKAZU

MIYAIRI YUKIO

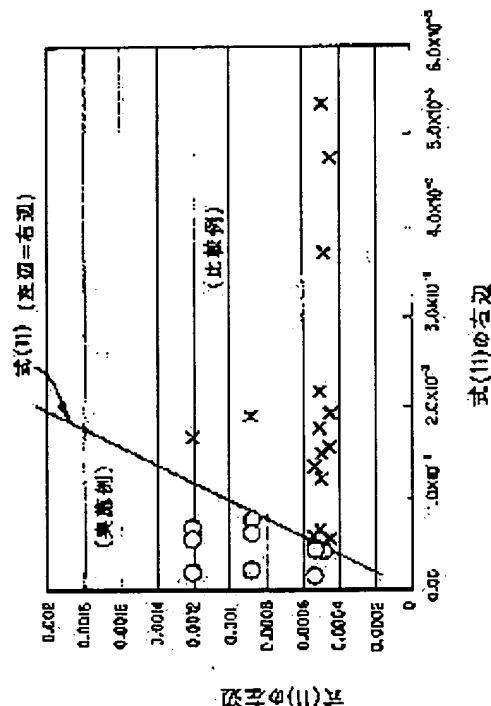
## (54) HONEYCOMB STRUCTURE FOR CLEANING EXHAUST GAS AND CATALYST BODY FOR HONEYCOMB FOR CLEANING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a honeycomb structure for cleaning exhaust gas which is usable for a long period of time and a catalyst body for honeycomb for cleaning exhaust gas.

SOLUTION: This honeycomb structure satisfies the relation expressed by the following formula (11):  $\sigma/E \geq 0.0161 \cdot \alpha \cdot (GSA) / \{HD \cdot (\rho C \cdot C \cdot \lambda C) 0.5\} \dots (11)$  (In the equation 11,  $\sigma$  [MPa] is the material strength (single sheet bending of ribs),  $E$  [MPa] is the Young's modulus (single sheet bending of ribs) of material,  $\alpha$  [1/K] is the coefficient of thermal expansion of the honeycomb in a direction perpendicular to a flowing-through direction; where  $\alpha \geq 1$ ,  $GSA$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] denotes the geometrical surface area per volume of the honeycomb,  $HD$  [m]

denotes a hydraulic diameter of the honeycomb cell,  $\rho C$  [kg/m<sup>3</sup>] denotes the bulk density of the honeycomb structure,  $C$  [J/ksK] denotes the specific heat of the material,  $\lambda C$  [W/mK] denotes the thermal conductivity of the honeycomb cell =  $\lambda \cdot h/p$  (where  $\lambda$  is the thermal conductivity [W/mK] of the material,  $b$  is a rib thickness [m] and  $p$  is a cell pitch (spacing



between the ribs) [m], respectively).

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1]Cell partitions (rib) which form a complex of two or more cells which adjoined, respectively, It comprises a honeycomb outer wall which surrounds and holds a complex of this cell, It is a honeycomb structured body for emission gas purification which purifies exhaust gas which flows through inside of a cell according to a catalyst contained in a catalyst bed supported on said cell partitions, or said cell partitions, A honeycomb structured body for emission gas purification, wherein said cell partitions fill a relation shown in a following formula (1) about a material property and the cellular structure.

[Equation 1]

$$\text{Sigma}/E \geq 0.0161 \text{ and } \alpha - (GSA) / \{H_D \text{ and } (\rho_C \text{ and } C - \lambda_C)^{0.5}\} \text{ -- (1)}$$

the inside of a formula (1), and sigma [MPa] -- material strength (one rib's bending) and E [MPa] -- material Young's modulus (one rib's bending). Honeycomb Coefficient-of-thermal-expansion: A vertical direction corrects alpha [1/K] to the flowing-through direction, alpha >= 1 and GSA [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] per honeycomb body product Geometric surface area, As for honeycomb structure bulk density and C [J/kgK], in a honeycomb cell hydraulic diameter and rho<sub>C</sub> [kg/m<sup>3</sup>], material specific heat and lambda<sub>C</sub> [W/mK] are [ H<sub>D</sub> [m] ] honeycomb cell thermal conductivity = lambda-b/p (here). lambda shows material thermal conductivity [W/mK], b shows rib thickness [m], and p shows a cell pitch (interval of a rib) [m], respectively.

[Claim 2]Cell partitions (rib) which form a complex of two or more cells which adjoined, respectively, It comprises a honeycomb outer wall which surrounds and holds a complex of this cell, It is a honeycomb structured body for emission gas purification which purifies exhaust gas which flows through inside of a cell according to a catalyst contained in a catalyst bed supported on said cell partitions, or said cell partitions, A honeycomb structured body for emission gas purification which is provided with a heat stress relaxation means for easing heat

stress applied to said cell partitions and said honeycomb outer wall when purifying exhaust gas, and is characterized by things.

[Claim 3]The honeycomb structured body for emission gas purification according to claim 2 which is what is constituted so that it may have one or more slits which said heat stress relaxation means formed toward the direction of a medial axis from the surface of said honeycomb outer wall, and in which the part carried out the opening at least on the surface of said honeycomb outer wall.

[Claim 4]While having the composition which divided a complex of said cell into the 1st two or more honeycomb segments at a parallel flat surface to said medial axis, said heat stress relaxation means, Constitute and become so that it may join by a joining layer if needed, and And the length (L1) of the flowing-through direction of said exhaust gas of said 1st honeycomb segment (axis direction), The honeycomb structured body for emission gas purification according to claim 2 or 3 which is what is constituted so that a relation which shows an aspect ratio  $[(L1)/(P1)]$  with a diameter (one side) (P1) in a following formula (2) may be filled.

[Equation 2]

$$2 \leq [(L1)/(P1)] \leq 10 \text{ -- (2)}$$

[Claim 5]Said heat stress relaxation means is what has the composition of multistage shape which divided a complex of said cell into the 2nd two or more honeycomb segments at a vertical flat surface to said medial axis, And the honeycomb structured body for emission gas purification according to any one of claims 2 to 4 which is what is constituted so that a relation which shows an aspect ratio  $[(P2)/(L2)]$  of a diameter (one side) (P2) of said 2nd honeycomb segment and flowing-through lay length (L2) of exhaust gas in a following formula (3) may be filled.

[Equation 3]

$$0.5 \leq [(P2)/(L2)] \leq 5 \text{ -- (3)}$$

[Claim 6]The honeycomb structured body for emission gas purification according to any one of claims 2 to 5 which is what is constituted so that it may have one or more notch sections which said heat stress relaxation means allocated in the flowing-through direction of exhaust gas of said cell partitions which constitute a complex of said cell (axis direction).

[Claim 7]The honeycomb structured body for emission gas purification according to any one of claims 2 to 6 which is that from which said heat stress relaxation means constitutes sectional shape of said cell which constitutes a complex of said cell in polygonal shape more than a triangle.

[Claim 8]Said heat stress relaxation means septum thickness ( $T_{10}$ ) of a cell which exists in less than at least 10% of field of a radius (half of one side) from a medial axis, The honeycomb structured body for emission gas purification according to any one of claims 2 to 7 which is what is constituted so that a relation shown in a following formula (4) between basic cell

partition thickness ( $T_c$ ) may be filled.

$$[Equation\ 4] 1.2 \leq T_{10}/T_c \text{ -- (4)}$$

[Claim 9] Said heat stress relaxation means The length (L3) of the flowing-through direction (axis direction) of said exhaust gas of the whole complex of said cell, The honeycomb structured body for emission gas purification according to any one of claims 2 to 8 which is what is constituted so that a relation which shows an aspect ratio  $[(L3)/(P3)]$  with a diameter (one side) (P3) in a following formula (5) may be filled.

[Equation 5]

$$0.5 \leq [(L3)/(P3)] \leq 2 \text{ -- (5)}$$

[Claim 10] The honeycomb structured body for emission gas purification according to claim 1 which is provided with said heat stress relaxation means according to any one of claims 2 to 9, and is characterized by things.

[Claim 11] A honeycomb catalyst object for emission gas purification a catalyst bed is supported and coming on [ of the honeycomb structured body for emission gas purification according to any one of claims 1 to 10 ] said cell partitions, or a catalyst's containing and coming into said cell partitions.

[Claim 12] The honeycomb catalyst object for emission gas purification according to claim 11 said catalyst bed or whose catalyst is a thing containing an alkaline metal and/or alkaline-earth metals.

[Claim 13] Main components of said cell partitions of said honeycomb structured body for emission gas purification, Alumina, zirconia, a titania, zeolite, SiC, SiN, mullite, Lithium aluminium silicate (LAS), titanium phosphate, perovskite, The honeycomb catalyst object for emission gas purification according to claim 11 or 12 which is a thing which is chosen from a group which consists of a spinel, a chamotte, non-orientation cordierites, and these mixtures and composites, and which contains a kind at least.

[Claim 14] The honeycomb catalyst object for emission gas purification according to claim 11 which is an SCR catalyst material in which said catalyst bed or a catalyst has a main catalyst of an SCR (Selective Catalytic Reduction) reaction and a co-catalyst, or one of the operations.

[Claim 15] said SCR catalyst material -- rare earth oxide [, such as precious-metals; V, VI, VII, group-VIII-transition-metal;  $CeO_2$ , or  $La_2O_3$ , ]; -- two or more sorts of multiple oxides of these -- or -- these -- at least -- multiple oxide; Na of a kind and Zr. The honeycomb catalyst object for emission gas purification according to claim 14 which is a thing which is chosen from a group which consists of alkaline earth oxides, such as alkali metal oxide [, such as K, ]; and Ba, and Sr, and which contains a kind at least.

[Claim 16] Main components of said cell partitions of said honeycomb structured body for emission gas purification, Alumina, zirconia, a titania, zeolite, SiC, SiN, mullite, Lithium

aluminium silicate (LAS), titanium phosphate, perovskite, The honeycomb catalyst object for emission gas purification according to claim 14 or 15 which is a thing which is chosen from a group which consists of a spinel, a chamotte, non-orientation cordierites, and these mixtures and composites, and which contains a kind at least.

[Claim 17]Main components of said cell partitions of said honeycomb structured body for emission gas purification, The honeycomb catalyst object for emission gas purification according to any one of claims 14 to 16 which is a thing which is chosen from a group which consists of  $\text{TiO}_2$ , zeolite, aluminum $_2\text{O}_3$ , and two or more sorts of these multiple oxides, and which contains a kind at least.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the honeycomb structured body for emission gas purification, and the honeycomb catalyst object for emission gas purification. As compared with the cordierite which has spread through the automobile exhaust purification use widely from the former in more detail, a coefficient of thermal expansion is high ( $\alpha \geq 1$  and here). Even if  $\alpha$  [1/K] is a case where were a honeycomb coefficient of thermal expansion of the vertical direction, i.e., structure (carrier) material with low thermal shock resistance is used to the flowing-through direction, It has thermal shock resistance sufficient as a structure, and is related with the honeycomb structured body for emission gas purification in which long-term use is possible, and the honeycomb catalyst object for emission gas purification.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, in connection with that emission control was tightened up and a lean burn engine, a direct-injection engine, etc. having spread conjointly,  $\text{NO}_x$  occlusion catalyst which can purify  $\text{NO}_x$  in exhaust gas effectively under lean atmosphere was put in practical use. As a  $\text{NO}_x$  occlusion ingredient used for such a  $\text{NO}_x$  occlusion catalyst, although rare earth, such as alkaline-earth metals, such as alkaline metals, such as K, Na, Li, and Cs, Ba, and Ca, La, Y, etc. are known, These days, K attracts attention especially from excelling in  $\text{NO}_x$  occlusion ability in a high temperature region.

[0003]Although such a  $\text{NO}_x$  occlusion catalyst is supported and constituted by the carrier which consists of an oxide stock ceramics material like cordierite, or a metallic material like a Fe-Cr-aluminum alloy, the catalyst bed containing the above-mentioned  $\text{NO}_x$  occlusion ingredient usually, It is corroded by the alkaline metal activated under the elevated temperature of exhaust gas, some alkaline-earth metals, division, K, Na, Li, and Ca, and there

is a problem of being easy to deteriorate in these carriers. As for a problem, it is serious that react to the above-mentioned alkaline metal etc. and a crack occurs especially in the cordierite carrier which comprises an oxide stock ceramics material etc.

[0004]As a measure for controlling such carrier degradation, in the porosity oxide particle which constitutes a catalyst bed, The silicon which reacts to an alkaline metal easily is included, before the alkaline metal which exists near an interface with a carrier in a catalyst bed shifts to a carrier, it is made to react to silicon and the art of preventing the shift to a carrier is indicated (JP,2000-279810,A gazette). A zirconia layer is formed between a carrier and a catalyst bed, and the art of preventing the alkaline metal in a catalyst bed from shifting to a carrier by this zirconia layer is also indicated by this gazette. The art which used alumina and zirconia for NO<sub>x</sub> occlusion catalyst carrier is also indicated (JP,10-165817,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the inside of the art indicated by the above-mentioned JP,2000-279810,A gazette, In the case of the technique of including silicon in a porosity oxide particle, shift into the carrier of an alkaline metal had the problem of deactivating the NO<sub>x</sub> occlusion ability, when the alkaline metal of what can be controlled reacted to silicon. In the case of the technique of forming the layer of the zirconia which is a corrosion resistant material between a carrier and a catalyst bed, there was a problem that it was very difficult to form a zirconia layer precise on a porosity carrier, without generating a crack, a pinhole, an exposed part, etc. Since the corrosion of the carrier by an alkaline metal has the large coefficient of thermal expansion of a carrier of what can be controlled in the case of above-mentioned JP,10-165817,A, it may put in practical use in respect of thermal shock resistance.

[0006]Also in the field of the SCR catalyst for diesel exhaust gases (for example, solid type which forms a carrier with the material containing a catalyst) on the other hand, In order to fabricate materials with a high coefficient of thermal expansion, such as TiO<sub>2</sub>, zeolite, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and these multiple oxides, to a honeycomb type as the main ingredients of a carrier, there is a problem that thermal shock resistance is not enough, and the solution was desired.

[0007]This invention is made in view of an above-mentioned problem, and is a thing. Even if the purpose is a case where structure (carrier) material with low thermal shock resistance is used highly [ a coefficient of thermal expansion ] ( $\alpha \geq 1$ ), as compared with the cordierite which has spread through the purification use widely, It is having thermal shock resistance sufficient as a structure, and providing the honeycomb structured body for emission gas purification in which long-term use is possible, and the honeycomb catalyst object for emission gas purification.



[0008]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, when cell partitions which constitute a structure (carrier) and a catalyst body fill a relation shown in a specific formula about the material property and cellular structure, Even if it was a case where structure (carrier) material with low thermal shock resistance is used highly [ a coefficient of thermal expansion ] ( $\alpha \geq 1$ ), it excelled in thermal shock resistance, and found out that a structure (carrier) and a catalyst body in which long-term use is possible could be provided, and this invention was completed. That is, the following honeycomb structured bodies for emission gas purification and a honeycomb catalyst object for emission gas purification are provided by this invention.

[0009][1] Cell partitions (rib) which form a complex of two or more cells which adjoined, respectively, It comprises a honeycomb outer wall which surrounds and holds a complex of this cell, It is a honeycomb structured body for emission gas purification which purifies exhaust gas which flows through inside of a cell according to a catalyst contained in a catalyst bed supported on said cell partitions, or said cell partitions, A honeycomb structured body for emission gas purification, wherein said cell partitions fill a relation shown in a following formula (6) about a material property and the cellular structure.

[0010]

[Equation 6]

$$\sigma/E \geq 0.0161 \text{ and } \alpha - (GSA) / \{H_D \text{ and } (\rho_C \text{ and } C - \lambda_C)^{0.5}\} \text{ -- (6)}$$

[0011](The inside of a formula (6) and  $\sigma$  [MPa] are material strength (the flexural strength of one rib is meant and, specifically).) The material strength measured by 4 point bendings by the method based on JIS R1601 except for the height of a beam, . Or mean the material strength which converted the test result in other methods into this method with sensitive volume. Honeycomb Coefficient-of-thermal-expansion:  $E$  [MPa] receives material Young's modulus (one rib's bending),  $\alpha$  [1/K] receives in the flowing-through direction, and a vertical direction corrects,  $\alpha \geq 1$  and  $GSA$  [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ] per honeycomb body product Geometric surface area, As for honeycomb structure bulk density and  $C$  [J/kgK], in a honeycomb cell hydraulic diameter and  $\rho_C$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ], material specific heat and  $\lambda_C$  [W/mK] are [ $H_D$  [m] ] honeycomb cell thermal conductivity =  $\lambda - b/p$  (here).  $\lambda$  shows material thermal conductivity [W/mK],  $b$  shows rib thickness [m], and  $p$  shows a cell pitch (interval of a rib) [m], respectively.

[0012][2] The cell partitions (rib) which form the complex of two or more cells which adjoined, respectively, It comprises a honeycomb outer wall which surrounds and holds the complex of

this cell, It is a honeycomb structured body for emission gas purification which purifies the exhaust gas which flows through the inside of a cell according to the catalyst contained in the catalyst bed supported on said cell partitions, or said cell partitions, The honeycomb structured body for emission gas purification which is provided with the heat stress relaxation means for easing the heat stress applied to said cell partitions and said honeycomb outer wall when purifying exhaust gas, and is characterized by things.

[0013][3] A honeycomb structured body for emission gas purification given in the above [2] which is what is constituted so that it may have one or more slits which said heat stress relaxation means formed toward the direction of a medial axis from the surface of said honeycomb outer wall, and in which the part carried out the opening at least on the surface of said honeycomb outer wall.

[0014][4] While having the composition which divided a complex of said cell into the 1st two or more honeycomb segments at a parallel flat surface to said medial axis, said heat stress relaxation means, It is what is constituted so that it may join by a joining layer if needed, And an aspect ratio  $[(L1)/(P1)]$  of the length (L1) (this length (L1) is equal to flowing-through lay length of exhaust gas of a complex of said cell) of the flowing-through direction of said exhaust gas of said 1st honeycomb segment (axis direction), and a diameter (one side) (P1), The above [2] which is what is constituted so that a relation shown in a following formula (7) may be filled, or a honeycomb structured body for emission gas purification given in [3].

[0015]

[Equation 7]

$$2 \leq [(L1)/(P1)] \leq 10 \text{ -- (7)}$$

[0016][5] Said heat stress relaxation means is what has the composition of the multistage shape which divided the complex of said cell into the 2nd two or more honeycomb segments at the vertical flat surface to said medial axis, And an aspect ratio  $[(P2)/(L2)]$  with the flowing-through lay length (L2) of the diameter (one side) (P2) (this diameter (one side) (P2) is equal to the diameter (one side) of the complex of said cell) and exhaust gas of said 2nd honeycomb segment, The honeycomb structured body for emission gas purification given in either of aforementioned [2] - [4] which is what is constituted so that the relation shown in a following formula (8) may be filled.

[0017]

[Equation 8]

$$0.5 \leq [(P2)/(L2)] \leq 5 \text{ -- (8)}$$

[0018][6] said -- heat stress -- relaxation -- a means -- said -- a cell -- a complex -- constituting -- said -- cell partitions -- exhaust gas -- flowing through -- a direction (axis direction) -- having allocated -- one -- more than -- a notch section -- having -- as -- constituting -- becoming -- a thing -- it is -- the above -- [-- two --] - [-- five --] -- either -- a statement -- emission gas

purification -- \*\* -- a honeycomb structured body .

[0019][7] The honeycomb structured body for emission gas purification given in either of aforementioned [2] - [6] which is that from which said heat stress relaxation means constitutes the sectional shape of said cell which constitutes the complex of said cell in the polygonal shape more than a triangle.

[0020][8] Said heat stress relaxation means the septum thickness ( $T_{10}$ ) of the cell which exists in less than at least 10% of field of a radius (half of one side) from a medial axis, The honeycomb structured body for emission gas purification given in either of aforementioned [2] - [7] which is what is constituted so that the relation shown in a following formula (9) between basic cell partition thickness ( $T_c$ ) may be filled.

[0021]

[Equation 9]  $1.2 \leq T_{10}/T_c$  -- (9)

[0022] Said heat stress relaxation means [9] The length (L3) of the flowing-through direction (axis direction) of said exhaust gas of the whole complex of said cell, The honeycomb structured body for emission gas purification given in either of aforementioned [2] - [8] which is what is constituted so that the relation which shows an aspect ratio  $[(L3)/(P3)]$  with a diameter (one side) (P3) in a following formula (10) may be filled.

[0023]

[Equation 10]

$0.5 \leq [(L3)/(P3)] \leq 2$  -- (10)

[0024][10] The above [2] Honeycomb structured body for emission gas purification given in the above [1] which equips either of - [9] with said heat stress relaxation means of a statement, and is characterized by things.

[0025][11] The above [1] Honeycomb catalyst object for emission gas purification a catalyst bed is supported and coming on [ of the honeycomb structured body for emission gas purification given in either of - [10] ] said cell partitions, or a catalyst's containing and coming into said cell partitions.

[0026][12] The honeycomb catalyst object for emission gas purification given in the above [11] said catalyst bed or whose catalyst is a thing containing an alkaline metal and/or alkaline-earth metals.

[0027][13] The main components of said cell partitions of said honeycomb structured body for emission gas purification, Alumina, zirconia, a titania, zeolite, SiC, SiN, mullite, Lithium aluminium silicate (LAS), titanium phosphate, perovskite, The honeycomb catalyst object for emission gas purification given in aforementioned [11] - [12] which is a thing which is chosen from the group which consists of a spinel, a chamotte, non-orientation cordierites, and these mixtures and composites, and which contains a kind at least.

[0028][14] The honeycomb catalyst object for emission gas purification given in the above [11] which is an SCR catalyst material in which said catalyst bed or a catalyst has the main catalyst of an SCR (Selective Catalytic Reduction) reaction and a co-catalyst, or one of the operations.

[0029][15] said SCR catalyst material -- rare earth oxide [, such as precious-metals;V, VI, VII, group-VIII-transition-metal; $\text{CeO}_2$ , or  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ]; -- two or more sorts of multiple oxides of these -- or -- these -- at least -- multiple oxide;Na of a kind and Zr. A honeycomb catalyst object for emission gas purification given in the above [14] which is a thing which is chosen from a group which consists of alkaline earth oxides, such as alkali metal oxide [, such as K, ]; and Ba, and Sr, and which contains a kind at least.

[0030][16] Main components of said cell partitions of said honeycomb structured body for emission gas purification, Alumina, zirconia, a titania, zeolite, SiC, SiN, mullite, Lithium aluminium silicate (LAS), titanium phosphate, perovskite, The above [14] which is a thing which is chosen from a group which consists of a spinel, a chamotte, non-orientation cordierites, and these mixtures and composites, and which contains a kind at least, or a honeycomb catalyst object for emission gas purification given in [15].

[0031][17] Main components of said cell partitions of said honeycomb structured body for emission gas purification, A honeycomb catalyst object for emission gas purification given in either of aforementioned [14] - [16] which is a thing which is chosen from a group which consists of  $\text{TiO}_2$ , zeolite, aluminum $_2\text{O}_3$ , and two or more sorts of these multiple oxides, and which contains a kind at least.

[0032]

[Embodiment of the Invention]As shown in drawing 1 (a) and (b), the honeycomb structured body 10 for emission gas purification of this invention, The cell partitions (rib) 2 which form the complex of two or more cells 1 which adjoined, respectively, It comprises the honeycomb outer wall 3 which surrounds and holds the complex of this cell 1, It is the honeycomb structured body 10 for emission gas purification which purifies the exhaust gas which flows through the inside of the cell 1 according to the catalyst (not shown) contained in the catalyst bed (not shown) supported on the cell partitions 2, or the cell partitions 2, The cell partitions 2 and the honeycomb outer wall 3 fill the relation shown in a following formula (11) about a material property and the cellular structure (it may be hereafter called "the 1st invention").

[0033]

[Equation 11]

$$\text{Sigma}/E \geq 0.0161 \text{ and } \alpha - (\text{GSA}) / \{H_D \text{ and } (\rho_C \text{ and } C - \lambda_C)^{0.5}\} \text{ -- (11)}$$

(The inside of a formula (11) and sigma [MPa] are material strength (the flexural strength of one rib is meant and, specifically).) The material strength measured by 4 point bendings by the method based on JIS R1601 except for the height of a beam, . Or mean the material strength

which converted the test result in other methods into this method with sensitive volume.  $E$  [MPa] receives material Young's modulus (one rib's bending), and  $\alpha$  [1/K] receives in the flowing-through direction, and The vertical honeycomb coefficient of thermal expansion of a direction,  $GSA$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] per honeycomb body product Geometric surface area,  $A_s$  for honeycomb structure bulk density and  $C$  [J/kgK], in a honeycomb cell hydraulic diameter and  $\rho_c$  [kg/m<sup>3</sup>], material specific heat and  $\lambda_c$  [W/mK] are [  $H_D$  [m] ] honeycomb cell thermal conductivity =  $\lambda-b/p$  (here).  $\lambda$  shows material thermal conductivity [W/mK],  $b$  shows rib thickness [m], and  $p$  shows a cell pitch (interval of a rib) [m], respectively.

[0034] Hereafter, the above-mentioned formula (11) is explained concretely.

[0035] Generation of a temperature gradient which is the heat stress generation cause in a honeycomb originates in heat transfer quantity between gas/honeycomb changing with places in a honeycomb at the time of heating by gas, and cooling. If heat conduction in a solid is enough, that heat flows into a low receiving section through inside of a solid from a high receiving section, or when heat flows through inside of a solid into a high temperature disadvantage part from a low-fee disadvantage part, a generating grade of a temperature gradient will be reduced. It is known that a size which is a grade which a temperature gradient produces by heat transfer from such the transitional and local outside to a solid is proportional to a following formula (12) theoretically.

[0036]

[Equation 12]  $Bi \cdot F_0^{1/2} \text{ -- (12)}$

[0037]  $Bi$  (Biot number) is shown by the following formula (13) among a formula (12), and  $F_0$  (Fourier number) is shown by the following formula (14), respectively.

[0038]

[Equation 13]  $Bi = (h \cdot l) / \lambda \text{ -- (13)}$

[0039]

[Equation 14]

$F_0 = (\lambda \cdot t_0) / (\rho \cdot c \cdot l^2) \text{ -- (14)}$

[0040] the inside of a formula (13) and a formula (14), and  $h$  -- characteristic length and  $\lambda$  show thermal conductivity (solid),  $\rho$  shows density (solid), and, as for a coefficient of heat transfer (between a solid and gas), and  $l$ ,  $c$  shows representation time per unit volume, respectively, as for calorific capacity (solid) and  $t_0$ .

[0041] If a grade of a temperature gradient is proportional to a product of representation temperature-gradient  $\Delta T$  between gas and a solid, and said formula (12) and said formula (13) and (14) is substituted for this, a following formula (15) will be obtained.

[0042]

[Equation 15]

$$\Delta T - Bi - F_0^{1/2} = \Delta T - h - t_0^{1/2} / (\rho - c - \lambda)^{1/2} \quad (15)$$

[0043]A following formula (16) is materialized about honeycomb channel inner layer style heat transfer.

[0044]

$$[Equation 16] H = Nu - \lambda_g / H_D \quad (16)$$

[0045]h shows a coefficient of heat transfer (between cell partitions and inflow gas) among a formula (16), and, as for Nu (Nusselt number), 3.77 and  $H_D$  show the thermal conductivity of gas, respectively, as for a channel hydraulic diameter and  $\lambda_g$ .

[0046]Said formula (15) is rewritten by the following formula (17) by substituting a formula (16).

[0047]

[Equation 17]

$$\Delta T - t_0^{1/2}, \text{ and } Nu - \lambda_g / [(\rho - c - \lambda)^{1/2} - H_D] \quad (17)$$

[0048]Here, a following formula (18) expressed a solid internal temperature degree difference parameter by a product of a grade of a temperature gradient, and heat transfer area  $GSA - L^3$  supposing local heating and characteristic length L of a cooling area.

[0049]

[Equation 18]

$$(\text{Solid internal temperature degree difference parameter}) = C1 \text{ and } GSA / [(\rho - c - \lambda)^{1/2} - H_D] \quad (18)$$

[0050]C1 is  $\Delta T - t_0^{1/2}$ ,  $Nu - \lambda_g$ , and  $L^3$  among a formula (18).

[0051]The following formula (19) defined the thermal stress parameter as a product of a solid internal temperature degree difference parameter, and the coefficient of thermal expansion  $\alpha$  and Young's modulus E.

[0052]

[Equation 19]

$$(\text{Thermal stress parameter}) = (\text{solid internal temperature degree difference parameter}) - \alpha - E \quad (19)$$

[0053]Thus, the drawn thermal stress parameter serves as material physical properties and a function of the cellular structure, and is equivalent to the presumed generating heat stress assumed when the material physical properties and the cellular structure are adopted. It will be thought that destruction does not arise if actual material strength is more than the thermal stress parameter value.

[0054]This is equivalent to a following formula (20) (11), i.e., said formula.

[0055]

[Equation 20]

(Intensity of material) /  $E \geq (\text{thermal stress parameter})/E$  -- (20)

[0056]Here about representation time  $t_0$  for determining C1, and characteristic length L. The result of trial and error it is impossible to perform theoretical selection purely and according to contrast with a trial production experimental result, By adopting  $C1=1.61 \times 10^{-2}$  produced by choosing  $\Delta T=500K$   $L=0.04$  m and  $t_0=5$ sec supposing  $\lambda_g=0.061$  W/mK and  $Nu=3.77$ , In the large area of the service condition assumed by this invention, material, and structure, it found out that there was correlation good for the success or failure of said formula (20) (11), i.e., said formula, and heat stress destructive generating.

[0057]The honeycomb structured body for emission gas purification of this invention, The cell partitions (rib) which form the complex of two or more cells which adjoined, respectively, It comprises a honeycomb outer wall which surrounds and holds the complex of this cell, It is a honeycomb structured body for emission gas purification which purifies the exhaust gas which flows through the inside of a cell according to the catalyst contained in the catalyst bed supported on cell partitions, or cell partitions, When purifying exhaust gas, it has a heat stress relaxation means for easing the heat stress applied to cell partitions and a honeycomb outer wall (it may be hereafter called "the 2nd invention").

[0058]Hereafter, an example of a heat stress relaxation means used for the 2nd invention is explained.

[0059]As the 1st example of a heat stress relaxation means used for the honeycomb structured body 10 for emission gas purification of the 2nd invention, Drawing 2 (a) As shown in - (d), what is constituted so that it may have the one or more slits 4 which were formed toward the direction of a medial axis (not shown) from the surface of the honeycomb outer wall 3, and in which the part carried out the opening at least on the surface of the honeycomb outer wall 3 can be mentioned. Although a slit is not illustrated in particular besides forming in the flowing-through direction (axis direction) of exhaust gas like drawing 2 (a) - (d), it may be formed in the vertical direction to the flowing-through direction (axis direction) of exhaust gas. It is a range by which intensity as a structure is not hindered, and forming in both directions is also possible.

[0060]In the honeycomb structured body 10 for emission gas purification using the above-mentioned heat stress relaxation means, it is preferred that the slit 4 is formed in the end face edge part 6 at least in at least one end face 5.

[0061]in this case, the flowing-through direction (an axis direction.) of exhaust gas of a portion which carried out the opening on the surface of the honeycomb outer wall 3 of the slit 4 formed

in the end face edge part 6 That is, as for the length of a direction parallel to the direction of X in drawing 2 (a), it is preferred that it is not less than 10% of an overall length of the honeycomb structured body 10 for emission gas purification, and, as for length which carried out the opening in the end face 5, it is preferred that they are not less than 10% of the diameters of the honeycomb structured body 10 for emission gas purification.

[0062]In an operating environment that unevenness of temperature attains to the whole (overall length) honeycomb structured body 10 for emission gas purification, it is preferred to form so that the opening of the slit 4 may be carried out covering the flowing-through direction (axis direction of X, i.e., direction) overall length of exhaust gas of the surface of the honeycomb outer wall 3.

[0063]The honeycomb structured body 10 for emission gas purification shown in drawing 2 (a), The honeycomb structured body 10 for emission gas purification which forms the four slits 4 so that the depth of a diameter direction may be changed and it may become triangular shape in the edge part 6 of the end face 5, and is shown in drawing 2 (b), The honeycomb structured body 10 for emission gas purification which forms the four slits 4 so that it may become rectangular form, without changing the depth of a diameter direction, and is shown in drawing 2 (c), the slit 4 -- the flowing-through direction (an axis direction.) of exhaust gas of the surface of the honeycomb outer wall 3 Namely, four are formed so that an opening may be carried out covering an overall length which met in the direction of X, and the depth of a diameter direction of the slit 4 may be changed and it may become triangular shape, The four honeycomb structured bodies 10 for emission gas purification shown in drawing 2 (d) are formed so that it may become quadrangular shape, without carrying out the opening of the slit 4 covering an overall length which met in the flowing-through direction (an axis direction of X, i.e., the direction) of exhaust gas of the surface of the honeycomb outer wall 3, and changing the depth of a diameter direction of the slit 4.

[0064]Drawing 2 (a) by forming the slit 4, as shown in - (d), In the honeycomb structured body 10 for emission gas purification, even if it is a case where unevenness of temperature distribution like a local elevated temperature or low temperature arises, it can change freely, without restraining each part of a honeycomb structured body mutually, heat stress is reduced, and generating of a crack by a thermal shock can be prevented as much as possible.

[0065]Three drawing 3 (a) is formed so that the opening of the slit 4 may be carried out like drawing 2 (c) covering an overall length which met in the flowing-through direction (an axis direction of X, i.e., the direction) of exhaust gas of the surface of the honeycomb outer wall 3, and the depth of a diameter direction of the slit 4 may be changed and it may become triangular shape. Three drawing 3 (b) is formed so that it may become quadrangular shape, without carrying out the opening of the slit 4 like drawing 2 (d) covering an overall length which met in the flowing-through direction (an axis direction of X, i.e., the direction) of exhaust gas of



the surface of the honeycomb outer wall 3, and changing the depth of a diameter direction of the slit 4. Especially in an operating environment that unevenness of temperature attains to the whole (overall length) honeycomb structured body in these cases, it is effective.

[0066]Drawing 4 (a) shows a case where carried out the opening of the slit 4 and it is formed in the one end face 5a in the surface of the honeycomb outer wall 3 so that two points (A and B) of the end face edge part 6a, and (C and D) may be connected continuously. drawing 3 (b) sets the slit 4 to the two end faces 5b and 5c in the surface of the honeycomb outer wall 3 -- two points (A and B) of the end face edge parts 6b and 6c -- and (C and D) -- etc. -- a case where carried out the opening and it forms so that it may tie continuously is shown.

[0067]By constituting in this way, flexibility of modification near the end face 5 of the honeycomb structured body 10 for emission gas purification can prevent effectively increase, reduction of heat stress, and generating of a crack by a thermal shock further. In this case, lay length parallel to the flowing-through direction (an axis direction of X, i.e., the direction) of exhaust gas of a portion which carried out the opening on the surface of the honeycomb outer wall 3 of the slit 4, It is preferred that it is not less than 10% of an overall length of the honeycomb structured body 10 for emission gas purification, and, as for length which carried out the opening to the end face 5 of the slit 4, it is preferred that they are not less than 10% of the diameters of the honeycomb structured body 10 for emission gas purification.

[0068]Drawing 5 (a) In a portion to which the slit 4 crosses mutually as shown in - (d), The portion (connecting part) 7 which does not form the slit 4 may be formed so that it may be located in the central part of the honeycomb structured body 10 for emission gas purification, and it may constitute so that the surface, 5d of upper bed sides, and the lower end surface 5e of the honeycomb outer wall 3 may not be made to carry out the opening of the connecting part 7.

[0069]By constituting in this way, generating of a crack by a thermal shock, etc. can be effectively prevented also in an operating environment that unevenness of a very large temperature attains to the whole (overall length) honeycomb structured body 10 for emission gas purification.

[0070]When sectional shape which drawing 5 (a) cut at a flat surface containing a slit of the connecting part 7 is a rectangle, when circular, as for drawing 5 (b), in the case of racetrack form shape, drawing 5 (c) shows a case of a rhombus, respectively, as for drawing 5 (d). By having such composition, unevenness of temperature that an elevated temperature or low temperature are locally scattered is large, and generating of a crack by a thermal shock, etc. can be effectively prevented also in a case so that the unevenness may be distributed over the whole honeycomb structured body.

[0071]On the other hand, drawing 6 (a) - (d) shows a case where a part of connecting part 7 carries out an opening to 5 f of lower end surfaces of the surfaces of the honeycomb outer wall

3, respectively.

[0072]Drawing 7 and drawing 8 show another case where it is constituted so that the connecting part 7 may not carry out an opening to the surface of the honeycomb outer wall 3, respectively.

[0073]Drawing 7 shows a case where sectional shape cut like drawing 5 (a) at a flat surface containing a slit of the connecting part 7 is a rectangle. In this case, it forms more mostly than a case where the number of the slits 4 is shown in drawing 5 (a).

[0074]Drawing 8 shows a case where sectional shape cut at a flat surface containing the slit 4 of the connecting part 7 is a circle or an ellipse form.

[0075]It is preferred to fill up the slit 4 with a filler. As such a filler, a ceramic fiber, ceramic powder, cement, etc. which have heat resistance can be mentioned, for example. These can be used combining an one-sort independent or two sorts or more. An organic binder, an inorganic binder, etc. may be mixed and used if needed.

[0076]In a cell section where the length of a slit of a diameter direction becomes the longest in a honeycomb structured body of this invention when it cuts to the flowing-through direction (medial axis) in a vertical section, As for the length of a slit of the diameter direction, it is preferred that it is not less than 10% of the distance (radius) from a honeycomb outer wall to a medial axis, and it is more preferred that it is not less than 30%.

[0077]In a honeycomb structured body of this invention, although a slit does not produce a bias easily in modification of the whole and it is preferred to be arranged at point symmetry in a section vertical to the flowing-through direction (an axis direction of X, i.e., the direction) of exhaust gas, it is not limited to this. For example, the slit 4 may be arranged as shown in drawing 9 (a) - (d).

[0078]As shown in drawing 10 (b), it is not parallel to the cell partitions 2, and since it is [ stress concentration at slit 4 tip ] smaller to form the slit 4 in parallel with the cell partitions 2 as shown in drawing 10 (a), it is more preferred [ it may be formed so that the cell partitions 2 may be cut aslant, but ].

[0079]As for the slit 4, when shape of the cell 1 of the honeycomb structured body 10 is three angles, it is more preferred for the same reason as the above to consider it as the direction of 60 degree or the direction of 120 degree.

[0080]Although there is no restriction in particular as width of the slit 4, since the number of cells which the number of packers in a case of being filled up with a filler and the amount of fillers increase, and can be used for defecation of a gas uniform-flow object will decrease if too large, it is preferred that it is narrower than width which is one cell.

[0081]It is more preferred from a viewpoint of relaxation of heat stress to form the stress releasing part 4b which forms the tee 4a which branched the slit 4 in a tip part of the slit 4, or (drawing 11 b) has reference or curvature, as shown in drawing 11 (a) and (b) (refer to drawing

11 (a)).

[0082]It may be made to cut selectively the cell partitions 2 of the honeycomb structured body 10, and may be made to remove the cell partitions 2 selectively as a gestalt of the slit 4, as are shown in drawing 12 (a), and shown in drawing 12 (b).

[0083]As the 2nd example of a heat stress relaxation means used for the honeycomb structured body 10 for emission gas purification of the 2nd invention, Drawing 13 (a) As shown in - (d), it has the composition which divided a complex of a cell into the 1st two or more honeycomb segments 13 at a parallel flat surface to a medial axis (it may cut and divide after honeycomb manufacture and). a thing of a form which is equivalent to each segment from the beginning -- it may produce. It is what is constituted so that it may join by the joining layer 14 if needed, And an aspect ratio  $[(L1)/(P1)]$  of the length (L1) of the flowing-through direction of exhaust gas of the 1st honeycomb segment 13 (axis direction), and a diameter (one side) (a case of biased sectional shape major axis (long side)) by the side of an end of a complex of a cell (P1), What is constituted so that a relation shown in a following formula (21) may be filled can be mentioned. In this case, it is preferred that the length (L1) of the flowing-through direction of exhaust gas of the 1st honeycomb segment 13 (axis direction) and an aspect ratio  $[(L1)/(P1)]$  with a diameter (one side) (P1) are what fills a relation shown in a following formula (21) as shown in drawing 14.

[0084]

[Equation 21]

$$2 \leq [(L1)/(P1)] \leq 10 \text{ -- (21)}$$

[0085]As for an aspect ratio  $[(L1)/(P1)]$ , from a viewpoint of the intensity and the thermal shock resistance of the segment itself, it is preferred to use ten or less. Since the aspect ratio as the whole inclines toward a diameter direction remarkably on the other hand when gathering a segment as it is less than two, it is preferred to consider it as the above-mentioned range. It is still more preferred to consider it as the range of  $3 \leq [(L1)/(P1)] \leq 6$ . When the 1st honeycomb segment of two or more shape lives together in the honeycomb structured body of one, Although it is most preferred that the all fill said formula (21), the 1st (medial axis is included or medial axis is touched) honeycomb segment of the circumference of the medial axis in which a thermal shock is at least the largest needs to fill said formula (21). As for the number of segments to gather, it is preferred that it is 24 or less, and it is still more preferred that it is 16 or less in respect of the intensity as the whole aggregate, and a manufacturing cost.

[0086]Hereafter, it explains still more concretely about junction of a honeycomb segment.

[0087]Drawing 13 (a) As for the honeycomb structured body 10 for emission gas purification of this invention, as shown in - (d), it is preferred to be divided into the 1st honeycomb segment 13 of various split patterns.

[0088]When joining these honeycomb segments, it is preferred to make Young's modulus of

the joining layer 14 into 20% or less of Young's modulus of the 1st honeycomb segment 13, and it is still more preferred to consider it as 1% or less. It is preferred to make material strength of the joining layer 14 smaller than material strength of the 1st honeycomb segment 13. Thus, by specifying Young's modulus of the joining layer 14 and the 1st honeycomb segment 13, generating of heat stress at the time of use can be suppressed small, generating of a crack by a thermal shock can be prevented effectively, and it can be considered as a structure excellent in endurance. Even if it is a case where Young's modulus of the joining layer 14 exceeds 20% of Young's modulus of the 1st honeycomb segment 13, When material strength of the joining layer 14 is smaller than material strength of the 1st honeycomb segment 13, a crack arises only in the joining layer 14 and damage is not received in the 1st honeycomb segment 13.

[0089]Here, Young's modulus of the joining layer 14 and Young's modulus of the 1st honeycomb segment 13 mean Young's modulus of the material itself, respectively, and physical properties peculiar to material are shown.

[0090]A definition of a thing "whose material strength of a joining layer is smaller than material strength of the 1st honeycomb segment" is explained using drawing 15 and drawing 16.

[0091]That is, the test piece 20 started from a honeycomb structured body for emission gas purification of this invention as shown in drawing 15 is prepared. The length of a diameter direction is not less than 40 mm, and the test piece 20 is cut so that the joining layer 14 may be located in the center section.

[0092]In the four-point bending test (based on JIS R1601) which shows drawing 16 this test piece 20 by the 2nd invention, It defines that probability destroyed by an interface of joining layer 14 inside, or the joining layer 14 and the 1st honeycomb segment 13 is not less than 50% as material strength of the above-mentioned "joining layer being smaller than material strength of a honeycomb segment."

[0093]As for average surface roughness (Ra) of a portion which occupies not less than at least 30% of area among the surfaces of the 1st honeycomb segment 13 that touches the joining layer 14, it is preferred to exceed 0.4 micron, and its 0.8 microns or more are still more preferred. By constituting in this way, junction between the two or more 1st honeycomb segment 13 becomes firmer, and it can perform preventing exfoliation at the time of use effectively. A mutual gap can be prevented also when not joining segments.

[0094]. Receive gross heat capacity of all the 1st honeycomb segment 13 that constitutes the honeycomb structured body 10 for emission gas purification of the 2nd invention. As for a ratio of gross heat capacity of all the joining layers 14 in the honeycomb structured body 10 for emission gas purification, it is preferred that it is 30% or less, and it is still more preferred that it is 15% or less.

[0095]By constituting in this way, time concerning temperature up can be small stopped in

tolerance level, and early activation of the catalyst component can be carried out.

[0096]A corner of sectional shape of the 1st honeycomb segment 13 in a section cut to a diameter direction, Since that it is rounded off by curvature radius of 0.2 mm or more, or camfering of 0.3 mm or more is carried out can make small generating of heat stress at the time of use, it can prevent generating of a crack and can give endurance, it is preferred.

[0097]It is preferred from a viewpoint of pressure loss reduction of a fluid that a ratio ( $S_S/S_H$ ) of a gross area ( $S_S$ ) of the joining layer 14 occupied to a cross-section area ( $S_H$ ) of a honeycomb structured body for exhaust gas purification in a section cut to a diameter direction is 17% or less, It is still more preferred that it is 8% or less.

[0098]In the 2nd invention, To a diameter direction of the honeycomb structured body 10 for exhaust gas purification. It is preferred from a viewpoint of pressure loss reduction of a fluid that a ratio ( $S_S/S_C$ ) of total ( $S_S$ ) of a joining layer cross-section area to total ( $S_C$ ) of a septum cross-section area of a complex of a cell in a cut section is 50% or less, and it is still more preferred that it is 24% or less.

[0099]A ratio of a cross-section area of a joining layer to a cross-section area of a complex of a cell is large in the center section, and it is [ / in a section of a honeycomb structured body for exhaust gas purification cut to a diameter direction of a honeycomb structured body for exhaust gas purification ] preferred that it is small by the honeycomb outer wall side. By having such composition, exhaust gas flow concentrated on a center section can be moderately distributed near the outer wall. As a result, a temperature gradient by the side of a center section and a honeycomb outer wall can be reduced, and heat stress in a honeycomb structured body for exhaust gas purification can be reduced.

[0100]Shape (sectional shape of a honeycomb outer wall) of a section cut to a diameter direction in respect of being vertical to the flowing-through direction of exhaust gas of a honeycomb structured body for exhaust gas purification may be any, such as a circle, an ellipse, and a racetrack.

[0101]Here, as a material of a joining layer which joins between the 1st honeycomb segment, a ceramic fiber, ceramic powder, cement, etc. which have heat resistance can be mentioned, for example. These can be used combining an one-sort independent or two sorts or more. An organic binder, an inorganic binder, etc. may be mixed and used if needed.

[0102]When intensity of a honeycomb segment is high enough, junction can also be omitted by making it gather via a ceramic fiber, ceramic powder, a mat, etc. if needed, and carrying out canning from the circumference, putting it, or allotting and stopping a presser foot to an exhaust gas outlet side at least.

[0103]As the 3rd example of a heat stress relaxation means used for the honeycomb structured body 10 for emission gas purification of the 2nd invention, As shown in drawing 17,

a complex of the cell 1 is divided into the 2nd two or more honeycomb segments 15 at a vertical flat surface to a medial axis, and it constitutes in multistage shape (in drawing 17). . The length of the flowing-through direction (axis direction) of exhaust gas shows an example of the three-step shape of (L2), (L2'), and (L2''). And an aspect ratio  $[(P2)/(L2)]$  of a diameter (one side) (a case of biased sectional shape major axis (long side)) by the side of an end of a complex of the cell 1 of the 2nd honeycomb segment 15 (P2), and the length (L2) of the flowing-through direction (axis direction) of exhaust gas, What is constituted so that a relation shown in a following formula (22) may be filled can be mentioned. A case of L2' and L2'' also has the 2nd 15 same honeycomb segment L2.

[0104]

[Equation 22]

$$0.5 \leq [(P2)/(L2)] \leq 5 \quad (22)$$

[0105]In the 2nd honeycomb segment allotted to multistage, when 2nd at least one honeycomb segment fills said formula (22), the effect of the invention in this application is acquired, but. It is preferred that the 2nd honeycomb segment allotted to the Mogami style side in which a thermal shock is at least the largest fills said formula (22), and it is still more preferred that all the 2nd honeycomb segment fills said formula (22).

[0106]From a viewpoint of the intensity and the thermal shock resistance of the 2nd honeycomb segment 15 the very thing. that it is less than 0.5, although it is preferred to use five or less as for an aspect ratio  $[(P2)/(L2)]$ , Since the aspect ratio as the whole is remarkable in the flowing-through direction of exhaust gas and bias pressure loss increases when gathering the 2nd honeycomb segment 15, it is preferred to consider it as the above-mentioned range, and it is still more preferred to consider it as the range of  $1.0 \leq [(P2)/(L2)] \leq 3$ . About a number of stages, it is preferred to consider it as five or less steps from a viewpoint of pressure loss similarly, and if it is three or less steps, it is still more desirable. While being able to reduce heat stress by constituting in this way, the 2nd divided honeycomb segment 15, Via a certain amount of distance, the method of the various allocation in another can etc. can be adopted free, and junction can be made unnecessary so that the end faces may touch mutually.

[0107]As the 4th example of a heat stress relaxation means used for the honeycomb structured body 10 for emission gas purification of the 2nd invention, As shown in drawing 18, what is constituted so that it may have the one or more notch sections 16 allocated in the flowing-through direction of exhaust gas of the cell partitions 2 which constitute a complex of the cell 1 (axis direction) can be mentioned.

[0108]An example of allocation of such a notch section 16 is shown in drawing 18 - drawing 23.

[0109]The notch section 16 in a honeycomb structured body of the 2nd invention, It differs from

a slit which carries out an opening to the above-mentioned exterior which cut and allocated a honeycomb structured body in a diameter direction from the honeycomb outer wall 3, a predetermined part of the flowing-through direction (axis direction) of exhaust gas of a cell is cut and lacked, and it is allocated uniformly substantially.

[0110]When it sees in a section, it may be mutually separated from an allocation part of the notch section 16, and it may be carrying out two or more cell continuation. This notch section 16 eases heat stress. Unlike a case of the above-mentioned slit, the opening of the notch section 16 does not necessarily have to be carried out to a honeycomb outer wall.

Fundamentally, allocating is preferred so that continuation of the direction may be avoided, but as for a consecutive number, when daring to provide succeeding the direction, it is preferred to consider it as ten or less cells. When it continues in the direction exceeding ten cells, intensity as the whole honeycomb structured body may fall remarkably. Even if it is not continuation, when it allocates in the direction selectively, a heat stress opening direction may incline.

[0111]It is preferred to hold down more than from a strong viewpoint in the notch section 16 to 40% or less of the total number of cell walls (from an intersection to the next intersection is counted with one sheet). About the flowing-through direction depth of exhaust gas of the notch section 16. It is preferred to have exposed to a large (the flowing-through direction of exhaust gas (axis direction)) entrance side of a thermal shock in actual use, although what is necessary is just discontinuous fundamental at least in a certain section, When thermal shock resistance is required in the whole flowing-through direction (axis direction) of exhaust gas of a cell, as shown in drawing 20, it is preferred to cover an overall length of the flowing-through direction of exhaust gas of a cell.

[0112]Thickness of cell partitions and a cell pitch (interval of a rib) are more than 10 micrometers not related [ how ], and, as for width of the notch section 16, it is preferred that it is below width of one cell. A heat stress relaxation effect may become insufficient in case of less than 10 micrometers, and when a part for one cell is exceeded, it may result in strength reduction remarkable as the whole honeycomb structured body.

[0113]Notch section 16 density may be changed in a diameter direction or the flowing-through direction of exhaust gas, and may be allocated in them. In making it change, one individual may still be sufficient and the above-mentioned division system may be utilized. It can mention change carrying out, concentrating on a center section of the large diameter direction of a thermal shock, or the flowing-through direction entrance side of exhaust gas in actual use as a way, for example, and forming the notch section 16 as a good example.

[0114]What constitutes sectional shape of a cell which constitutes a complex of a cell in polygonal shape more than a triangle as the 5th example of a heat stress relaxation means used for the honeycomb structured body 10 for emission gas purification of the 2nd invention can be mentioned.

[0115]Especially, polygonal shape with many angles is preferred from heat stress being reduced. It is specifically preferred that it is more than a quadrangle, and a hexagon is still more preferred. For the same reason, rectangular one is more preferred than a square also in a quadrangle. Cell shape may be changed to a diameter direction or a flow direction (possible only in the case of a multistage type) of exhaust gas. In making it change to a diameter direction, also with one individual, although it is possible, the above-mentioned division system may be utilized. It is preferred for change to carry out, and to concentrate a large diameter direction center section of the thermal shock and a flow direction entrance side of exhaust gas, and to diversify in actual use, as a way, for example.

[0116]In the 2nd invention, it is preferred to change thickness of cell partitions to a diameter direction and/or a flow direction (possible only in the case of a multistage type) of exhaust gas in consideration of distribution of a size of a thermal shock in actual use. In making it change to a diameter direction, also with one individual, although it is possible, an above-mentioned division system is also utilizable. It is effective in prevention of a crack by a thermal shock that change of thickness of cell partitions carries out and temperature up and a cooling rate generally thicken a quick diameter direction center section and the neighborhood of an exhaust gas flow direction entrance as a way here.

[0117]Specifically as the 6th example of a heat stress relaxation means used for the honeycomb structured body 10 for emission gas purification of the 2nd invention, What is constituted so that a relation which shows septum thickness ( $T_{10}$ ) of a cell which exists in less than at least 10% of field of a radius (half of one side) from a medial axis in a following formula (23) between basic cell partition thickness ( $T_c$ ) may be filled can be mentioned.

[0118]

$$\text{[Equation 23]} 1.2 \leq T_{10}/T_c \text{ -- (23)}$$

[0119]Thickening the cell partitions a diameter direction center section and near the exhaust gas flow direction (axis direction) entrance also turns into making small a temperature gradient with a peripheral part or near the exit, and it not only loosens the temperature up and the cooling rate of the portion, but can ease a thermal shock doubly.

[0120]As shown in drawing 24, when a field where thickness of the cell partitions 2 differs in a honeycomb structured body for emission gas purification of the 2nd invention in a section cut in respect of being vertical to a medial axis lives together, It is preferred to change thickness of the cell partitions 2 of a boundary part so that a section of each cell partitions 2 may become thin one by one toward a thin field from a field where rib thickness is thick with the shape of an inverted trapezium (drawing 24 (a)), spool shape (drawing 24 (b)), or rectangular form (drawing 24 (c)). By constituting in this way, improvement in pressure loss or a thermal-shock-resistance ratio can be aimed at.



[0121]As the 7th example of a heat stress relaxation means used for the honeycomb structured body 10 for emission gas purification of the 2nd invention, as shown in drawing 25, The length (L3) of the flowing-through direction (axis direction) of exhaust gas of the whole complex of a cell, What is constituted so that a relation which shows an aspect ratio  $[(L3)/(P3)]$  with a diameter (one side) (a case of biased sectional shape major axis (long side)) (P3) in a following formula (24) may be filled can be mentioned. Intensity and thermal shock resistance can be raised by constituting in this way. In drawing 25, a structure shows a case of what has the joining layer 14 divided into the 1st honeycomb segment 13.

[0122]

[Equation 24]

$$0.5 \leq [(L3)/(P3)] \leq 2 \quad \text{-- (24)}$$

[0123]The weight is 1500g or less, and the honeycomb structured body for emission gas purification of the 2nd invention has that preferred in which the volume is below  $1500\text{-cm}^3$ .

[0124]Although the weight (it is the weight of one segment in the case of one individual in the case of the weight and an assembled die) of one honeycomb structured body is based also on the construction material (coefficient of thermal expansion, specific gravity) and porosity, it is preferred from a viewpoint of thermal shock resistance that it is at least 1500g or less. When it exceeds 1500 g, it may usually be damaged [ crack / generating of a crack, ] also in the comparatively loose thermal shock of the mode of operation in the case of actual use. If it is 1200g or less still more preferably and is 1000g or less, especially since the severe thermal shock by a steep temperature change can also be borne, it is desirable.

[0125]As for the volume (in the case of the volume and an assembled die, it is the volume of one segment in the case of one individual) of one honeycomb structured body, it is preferred that it is below [ from a viewpoint of thermal shock resistance ] at least  $1500\text{-cm}^3$ . When  $1500\text{-cm}^3$  is exceeded, it may usually be damaged also in the comparatively loose thermal shock of the mode of operation in the case of actual use. It is below  $1000\text{-cm}^3$  still more preferably, and if it is below  $800\text{-cm}^3$ , especially since the severe thermal shock by a steep temperature change can also be borne, it is desirable.

[0126]In the 2nd invention, it can be considered as a honeycomb structured body for emission gas purification which heightened a heat stress relaxation effect further by applying combining above-mentioned various policies arbitrarily.

[0127]As a main component of cell partitions of a honeycomb structured body of the 1st invention and the 2nd invention, when using a honeycomb structured body as a carrier for  $\text{NO}_x$  occlusion catalysts, it is preferred to use as the main ingredients construction material having intensity and heat resistance which is excellent in alkali resistance and can be applied to exhaust gas of a car. Specifically Alumina (desirable at a point in inside of alumina that alpha-

alumina has the highest alkali resistance), Zirconia, a titania, zeolite, SiC, SiN, mullite, lithium aluminium silicate (LAS), titanium phosphate, perovskite, a spinel, a chamotte, non-orientation cordierite (a crystal means cordierite which has not carried out orientation.) Since a crystal has not carried out orientation, and this non-orientation cordierite has a high coefficient of thermal expansion as compared with orientation cordierite currently conventionally used widely by carrier for motor exhaust catalysts, it is preferred that it is a thing containing at least one sort chosen from a group which consists of these mixtures and composites. Although alumina, SiC, SiN, mullite, non-orientation cordierite, etc. are especially used suitably on the alkali-proof characteristic, inside or oxide stock is a material desirable also in respect of cost. Also as for a honeycomb outer wall, although it is preferred that cell partitions are what contains this etc. as a main component, it is still more preferred to comprise same material as cell partitions.

[0128]By a case where construction material of a honeycomb structured body is used for exhaust gas of a car which needs a rate of high heat expansion, to the flowing-through direction of exhaust gas, when a coefficient of thermal expansion of a vertical direction is more than  $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , as for a honeycomb structured body of this invention, the effect is demonstrated effectively. If it becomes the high-heat-expansion material more than  $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  especially, in large manifold directly under loading of an exhaust gas temperature change, this invention will become indispensable, and further, even when it becomes more than  $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  and an exhaust gas temperature change is comparatively small under floor loading, this invention is needed. On the contrary, although the invention in this application is applicable also to a charge of a low thermal expansion material of less than  $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , since the coefficient of thermal expansion is low as a material from the first (thermal shock resistance is high), a thermal-shock-resistance improved effect acquired is small.

[0129]moreover -- although there will be no restriction in particular if it is the shape where it was suitable for inner shape of an exhaust system to install as sectional shape of a honeycomb outer wall used for the 1st invention and invention of the 2nd -- a circle, an ellipse, an ellipse, a trapezoid, a triangle, a quadrangle, a hexagon, or right and left -- unsymmetrical odd shape can be mentioned. Especially, a circle, an ellipse, and an ellipse are preferred.

[0130]As the cellular structure of a honeycomb structured body of the 1st invention and the 2nd invention, cell density is usually 6 - 1500cps (the number of cells per square inch), 300 - 1200cps is preferred and 400 - 900cps is still more preferred. While pressure loss may become remarkable when using for an exhaust gas use of a car, and 1200cps is exceeded, it becomes impossible for a honeycomb structured body of this invention to obtain high GSA within a mount space restricted as they are less than 300 cps, and contacting efficiency with exhaust gas may be insufficient for it.

[0131]2-10 mil (1/1000 inch) usually has preferred thickness of a septum at 20-2000

micrometers, and 2.5-8 mil is still more preferred. While pressure loss and pre-heating characteristics degradation may become remarkable when using for an exhaust gas use of a car, and it exceeds 10 mil, when a honeycomb structured body of the 1st invention and the 2nd invention is less than 2 mil, intensity may be insufficient for it. When it is less than 20 micrometers, thermal shock resistance may fall by remarkable insufficient strength.

[0132]This invention may combine the 1st invention and invention of the 2nd. That is, it makes it come to prepare the above-mentioned heat stress relaxation means (the 1st example - 7th example) for the 1st invention. By constituting in this way, an effect by the 1st invention and invention of the 2nd can be demonstrated collectively.

[0133]On [ of an above-mentioned honeycomb structured body for emission gas purification ] cell partitions, a catalyst bed is supported and a catalyst body for emission gas purification of this invention comes, or into cell partitions, a catalyst contains and it comes.

[0134]For example, a catalyst bed or a catalyst is suitably used for a NO<sub>x</sub> occlusion catalyst object containing an alkaline metal and/or alkaline-earth metals, etc. It is used suitably for a NO<sub>x</sub> occlusion catalyst object which contains K, Na, Li, and Ca especially more than a total of 5 g/L (per honeycomb body product).

[0135]In this case, as a main component of cell partitions of a honeycomb structured body for emission gas purification, For example, alumina, zirconia, a titania, zeolite, SiC, SiN, A thing which is chosen from a group which consists of mullite, lithium aluminium silicate (LAS), titanium phosphate, perovskite, a spinel, a chamotte, non-orientation cordierites, and these mixtures and composites and which contains a kind at least can be mentioned.

[0136]Especially, alumina, SiC, mullite, non-orientation cordierites, these mixtures, composites, etc. have higher alkali resistance, and are used suitably.

[0137]As an application of a catalyst body for emission gas purification of this invention, When a catalyst bed or a catalyst is a thing containing an alkaline metal and/or alkaline-earth metals, for for example, the purpose of suppressing a reaction with a carrier, an alkaline metal, and/or alkaline-earth metals more certainly. An alkaline metal and/or alkaline-earth metals, and a thing that has reactant (it may be hereafter called an "anchor substance") on cell partitions and/or in cell partitions preferentially can be mentioned rather than main components of cell partitions of a honeycomb structured body for emission gas purification.

[0138]A substance which contains at least a kind of element chosen from a group which consists of B, aluminum, Si, P, S, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Ga, germanium, As, Se, Br, Zr, Mo, Sn, Sb, I, and W as an anchor substance, for example can be mentioned.

[0139]It is specifically easy to react to an alkaline metal and/or alkaline-earth metals which are used as a catalyst component, and it is more preferred than main components of a honeycomb structured body to make reactant coexist with these beforehand preferentially. Thus, since an alkaline metal and alkaline-earth metals in a catalyst bed react to an anchor substance

preferentially and a reaction with a honeycomb structured body (carrier) is suppressed by Lycium chinense even if it is exposed to an elevated temperature while a catalyst body uses it, degradation of a carrier can be deterred more certainly as a result. For example, by supporting an anchor substance with techniques, such as being impregnated or coating, beforehand, before supporting a catalyst to a carrier, and supporting a catalyst after that, An anchor substance can be made to be able to intervene between a carrier and a catalyst bed, and a reaction with an alkaline metal in a carrier and a catalyst bed and/or alkaline-earth metals can be deterred most effectively.

[0140]As other examples of a honeycomb catalyst object for emission gas purification of this invention, A catalyst bed or a catalyst can mention a catalyst body for diesel emission gas purification which is an SCR catalyst material which has a main catalyst of an SCR (Selective Catalytic Reduction) reaction and a co-catalyst, or one of the operations.

[0141]As an SCR catalyst material, for example In this case, precious-metals; V, VI, VII, group-VIII-transition-metal; -- rare earth oxide [ , such as  $\text{CeO}_2$  or  $\text{La}_2\text{O}_3$  , ]; -- two or more sorts of multiple oxides of these -- or -- these -- at least -- multiple oxide [ of a kind and Zr ]; -- Na. A thing which is chosen from a group which consists of alkaline earth oxides, such as alkali metal oxide [ , such as K, ]; and Ba, and Sr, and which contains a kind at least can be mentioned.

[0142]As a main component of cell partitions of a honeycomb structured body for emission gas purification of this invention, Alumina, zirconia, a titania, zeolite, SiC, SiN, mullite, A thing which is chosen from a group which consists of lithium aluminium silicate (LAS), titanium phosphate, perovskite, a spinel, a chamotte, non-orientation cordierites, and these mixtures and composites and which contains a kind at least can be mentioned. Inside or oxide stock is a material desirable also in respect of cost.

[0143]As for main components of cell partitions of a honeycomb structured body for emission gas purification of this invention, it is preferred that it is a thing which is chosen from a group which consists of  $\text{TiO}_2$ , zeolite,  $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ , and two or more sorts of these multiple oxides, for example and which contains a kind at least.

[0144]Also as for a honeycomb outer wall, it is preferred to comprise same material as cell partitions.

[0145]When  $\text{SO}_3$  exists in an ingredient in exhaust gas,  $\text{TiO}_2$  is preferred in order to prevent vitriolization of a carrier, but when  $\text{SO}_3$  is low concentration (50 PPM or less), there is no restriction in particular.

[0146]As for  $\text{TiO}_2$ , an anatase (Anatase) type is usually used. Specific surface area of a rutile type is small, and it cannot expect contribution to catalytic activity.

[0147]Although things, such as an X type, Y type, ZSM-5 type, and beta type, can be used as zeolite, it is important for content of a heat-resistant viewpoint to an alkali component to press

down as much as possible. It is preferred to make  $\text{SiO}_2$  / aluminum $_2\text{O}_3$  ratio or more into 25 from a heat-resistant viewpoint. AlPO, SAPO, metasilicate, and a laminar compound can also be used conveniently. What carried out ionic exchange support of the above-mentioned catalytic activity ingredient is used suitably.

[0148]In a solid type case, as aluminum $_2\text{O}_3$ , a thing of high surface areas other than alpha types, such as a gamma type and an ITA type, is preferred.

[0149]Although a thing of 10-500-m<sup>2</sup>/g can be used for it, specific surface area of a honeycomb structured body (carrier) has the preferred following [ 150 m<sup>2</sup>/g ], when intensity and heat resistance of a carrier are taken into consideration.

[0150]As a kind of precious metals, ingredients, such as Pt, Pd, and Rh, can be mentioned, for example. As for content as the precious metals, it is preferred to use 0.17-7.07 g/L (per honeycomb body product).

[0151]As a base metal, a transition metal of V, VI, VII, and a group VIII can be mentioned.

[0152]As an example with a preferred catalyst presentation used for a honeycomb structured body for emission gas purification of this invention, Nonmetallic support  $\text{TiO}_2$ , such as support zeolite, such as precious-metals support zeolite, such as precious-metals support  $\text{TiO}_2$ , such as Pt, or aluminum $_2\text{O}_3$ , and Pt, Cu and Fe, and Ag, and a CuCr system, or aluminum $_2\text{O}_3$ , V-W support  $\text{TiO}_2$ , etc. can be mentioned. However, since consumption and toxic V volatilize easily at an elevated temperature while excelling in SO-proof<sub>x</sub> nature, it may be hard to use a catalyst of a V-W- $\text{TiO}_2$  system for diesel cars. furthermore -- as a co-catalyst -- rare earth oxides, such as  $\text{CeO}_2$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$ , and these multiple oxides -- a multiple oxide with Zr etc. can be used further. As another co-catalyst, alkaline earth oxides, such as alkali metal oxides, such as Na and K, Ba, and Sr, can also be used conveniently.

[0153]In order to use for SCR containing urea etc., it is preferred that each cell partitions are what supports or contains the precious metals or a transition metal. The precious metals show high activity, when SOx concentration in diesel fuel is low (for example, 50 PPM or less).

[0154]As a manufacturing method of a honeycomb structured body for emission gas purification of this invention, A carrier may fabricate carrier oxides, such as  $\text{TiO}_2$  and aluminum $_2\text{O}_3$  and zeolite, to a honeycomb carrier, and may support a catalytic activity ingredient and a cocatalyst component to a carrier, and is an option, and may fabricate an oxide with which a carrier, a catalyst, and a co-catalyst were mixed together to a honeycomb carrier.

[0155]this invention may be applied to  $\text{NH}_3$  slip decomposition catalyst arranged to the

slipstream side of a honeycomb catalyst which mounts urea as a NO<sub>x</sub> reducing agent to diesel emission gas purification in many cases, hydrolyzes urea into it in this case, and generates NH<sub>3</sub>, or an SCR catalyst.

[0156]As cell shape of a honeycomb structured body used for SCR catalysts, a thing of 50 to 600 cell (50 - 600cps) can be mentioned per 1-inch square, for example. In order that an SCR reaction may receive influence in geometric surface area of a honeycomb catalyst, if it cannot acquire desired labile as they are less than 50 cells, and 600 cells are exceeded, it will become easy to destroy a thermal shock weakly. If it is in a honeycomb structured body which does not carry out exceptional correspondence [ as / in this invention ], 100 to 200 cell is a point empty vehicle superposition limit of thermal shock resistance, but in this invention, mount of a honeycomb structured body of 300 or more cells is attained, therefore a compact catalyst device can be provided.

[0157]Although it is usable in the extensive range of (mil) 3-50 mils, thickness of cell partitions is compact, and in order to provide a reaction apparatus of low pressure loss, the range of 3-10 mils is preferred [ thickness ].

[0158]

[Example]Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention does not receive what kind of restriction according to these examples.

[0159]The structures 1-24 which used for material hereafter three sorts each of the titania and alumina which have a mutually different material property as shown in Table 1 (the titania A, B, and C and the alumina A, B, and C) as Examples 1-9 and the comparative examples 1-15 of the 1st invention were produced.

[0160]Using alumina B precursor powder, water, and the kneading raw material of a binder as a material of example 1 cell partitions, after carrying out extrusion molding, calcinate, and by the square cellular structure. The diameter produced the 4 mil (0.102 mm)-long honeycomb structured body (structure 1) 40 mm and whose cell-partitions (rib) thickness are 40 mm and 600cps and whose cell pitch cell density is 1.037 mm. The alumina B to the flowing-through direction as a material property Vertical honeycomb coefficient-of-thermal-expansion ( $\alpha$ ): $8.40 \times 10^{-6}$  of a direction [1/K], Material Specific heat (C):820 -- it has [J/kgK] material density ( $\rho$ ):1900:[ kg/m<sup>3</sup>] material thermal conductivity ( $\lambda$ ) ] 14 [W/mK] material Young's modulus (one rib's bending) (E): $40 \times 10^3$  [MPa]. The above material property and cellular structure data are collectively shown in Table 1.

[0161]

[Table 1]

	材料	構造体No.	熱膨張率 B軸 $\alpha$ (1/K)	材料 比熱 (J/kgK)	材料 密度 $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	材料熱伝導 $\lambda$ (W/mK)	材料ヤング率 B軸 E (GPa)	セル密度 (cps)	リブ厚 (mil)
実施例1	アルミナー-B	1	8.40E-06	820	1800	14	40	600	4
実施例2	アルミナー-C	2	8.00E-06	820	1900	16	35	600	4
実施例3	チタナー-A	3	8.92E-06	800	2800	2.94	72	300	10
実施例4	アルミナー-A	4	8.40E-06	820	2700	20	95	300	10
実施例5	アルミナー-B	5	8.40E-06	820	1900	14	40	300	10
実施例6	アルミナー-C	6	8.00E-06	820	1900	16	35	300	10
実施例7	アルミナー-A	7	8.40E-06	820	2700	20	95	400	4
実施例8	アルミナー-B	8	8.40E-06	820	1900	14	40	400	4
実施例9	アルミナー-C	9	8.00E-06	820	1900	16	35	400	4
比較例1	チタナー-A	10	8.92E-06	800	2800	2.94	72	600	4
比較例2	チタナー-B	11	8.90E-06	800	1900	2.1	50	600	4
比較例3	チタナー-C	12	8.10E-06	800	2000	2.1	45	600	4
比較例4	アルミナー-A	13	8.40E-06	820	2700	20	95	600	4
比較例5	チタナー-A	14	8.92E-06	800	2800	2.94	72	900	2
比較例6	チタナー-B	15	8.90E-06	800	1900	2.1	50	900	2
比較例7	チタナー-C	16	8.10E-06	800	2000	2.1	45	900	2
比較例8	アルミナー-A	17	8.40E-06	820	2700	20	95	900	2
比較例9	アルミナー-B	18	8.40E-06	820	1900	14	40	900	2
比較例10	アルミナー-C	19	8.00E-06	820	1900	16	35	900	2
比較例11	チタナー-B	20	8.90E-06	800	1900	2.1	50	300	10
比較例12	チタナー-C	21	8.10E-06	800	2000	2.1	45	300	10
比較例13	チタナー-A	22	8.92E-06	800	2800	2.94	72	400	4
比較例14	チタナー-B	23	8.90E-06	800	1900	2.1	50	400	4
比較例15	チタナー-C	24	8.10E-06	800	2000	2.1	45	400	4

※1) B軸: 貫流方向に垂直な方向

※2) 8.40E-06は $8.40 \times 10^{-6}$ を示す。

[0162]As a result of computing each variable of the right-hand side of said formula (11) about the structure 1 using the data shown in Table 1, per honeycomb body product geometric surface area (GSA),  $3.48 \times 10^3$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] and a honeycomb cell hydraulic diameter (H<sub>D</sub>), It was 0.000935 [m] and the cell calorific capacity (c) of 290347.6 [J/m<sup>3</sup>K] and honeycomb cell thermal conductivity (lambda<sub>C</sub>) was 1.371714 [W/mK]. A formula is shown in following formula (25) - (29).

[0163]

[Equation 25]

$$\text{GSA}[\text{m}^2/\text{m}^3] = 4 \times (\text{cell pitch} [\text{m}] - \text{rib thickness} [\text{m}]) / (0.0254)^2 \times \text{cell density} [\text{cps}] \quad \text{-- (25)}$$

[0164]

[Equation 26]

$$H_D [\text{m}] = \text{cell pitch} [\text{m}] - \text{rib thickness} [\text{m}] \quad \text{-- (26)}$$

[0165]

[Equation 27]

$$\rho_C [\text{kg}/\text{m}^3] = \text{material density} [\text{kg}/\text{m}^3] \times \{1 - (\text{cell pitch} [\text{m}] - \text{rib thickness} [\text{m}])^2 / (\text{cell pitch} [\text{m}])^2\} \quad \text{-- (27)}$$

[0166]

[Equation 28]

cell calorific capacity [ J/m<sup>3</sup> ] [K] = material specific heat [J/kgK] x honeycomb structure bulk density [kg/m<sup>3</sup>] -- (28)

[0167]

[Equation 29]

Honeycomb cell thermal conductivity [W/mK] = material thermal conductivity [W/mK] x rib thickness [m]  
/cell pitch [m] -- (29)

[0168]About representation time  $t_0$  for determining C1, and characteristic length L, as

mentioned above.  $C1=1.61 \times 10^{-2}$  produced by choosing  $\Delta T=500K$   $L=0.04$  m and  $t_0=5$ sec was adopted supposing  $\lambda_g=0.061$  W/mK and  $Nu=3.77$ . The calculation result of the variable of the right-hand side of said above formula (11) is collectively shown in Table 2.

[0169]

[Table 2]

	セルピッチ (m)	リブ厚 (m)	かさ密度 (kg/m <sup>3</sup> )	セル熱容量 c (J/m <sup>3</sup> K)	セル熱伝導 (W/mK)	水力直径 Hd (m)	GSA (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	式(11)右辺 材料強度/ヤング率 クリティカル
実施例1	0.001037	0.0001016	354.08244	290347.6	1.37171426	0.0009354	3.48E+03	8.00E-04
実施例2	0.001037	0.0001016	354.08244	290347.6	1.58787344	0.0009354	3.48E+03	7.12E-04
実施例3	0.0014665	0.000254	885.94845	708758.76	0.50922294	0.0012125	2.26E+03	4.46E-04
実施例4	0.0014665	0.000254	854.30744	700532.1	3.46410182	0.0012125	2.26E+03	1.82E-04
実施例5	0.0014665	0.000254	601.17931	492967.03	2.42487113	0.0012125	2.26E+03	2.31E-04
実施例6	0.0014665	0.000254	601.17931	492967.03	2.77128129	0.0012125	2.26E+03	2.06E-04
実施例7	0.00127	0.0001018	414.72	340070.4	1.6	0.0011684	2.90E+03	4.56E-04
実施例8	0.00127	0.0001018	291.84	239308.8	1.12	0.0011684	2.90E+03	6.50E-04
実施例9	0.00127	0.0001018	291.84	239308.8	1.28	0.0011684	2.90E+03	5.79E-04
比較例1	0.001037	0.0001018	521.8057	417444.56	0.28805999	0.0009354	3.48E+03	1.55E-03
比較例2	0.001037	0.0001016	354.08244	283265.95	0.20575714	0.0009354	3.48E+03	2.21E-03
比較例3	0.001037	0.0001016	372.71836	298174.69	0.20575714	0.0009354	3.48E+03	1.96E-03
比較例4	0.001037	0.0001016	503.16978	412599.22	1.95959179	0.0009354	3.48E+03	5.61E-04
比較例5	0.0008467	0.0000508	325.92	260736	0.1764	0.0007959	4.44E+03	3.75E-03
比較例6	0.0008467	0.0000508	221.16	176928	0.126	0.0007959	4.44E+03	5.37E-03
比較例7	0.0008467	0.0000508	232.8	186240	0.126	0.0007959	4.44E+03	4.76E-03
比較例8	0.0008467	0.0000508	314.28	257709.6	1.2	0.0007959	4.44E+03	1.36E-03
比較例9	0.0008467	0.0000508	221.16	181351.2	0.84	0.0007959	4.44E+03	1.94E-03
比較例10	0.0008467	0.0000508	221.16	181351.2	0.96	0.0007959	4.44E+03	1.73E-03
比較例11	0.0014665	0.000254	601.17931	480943.45	0.36373067	0.0012125	2.26E+03	6.39E-04
比較例12	0.0014665	0.000254	632.82032	506256.26	0.36373067	0.0012125	2.26E+03	5.67E-04
比較例13	0.00127	0.0001018	430.08	344084	0.2352	0.0011684	2.90E+03	1.26E-03
比較例14	0.00127	0.0001018	291.84	233472	0.188	0.0011684	2.90E+03	1.80E-03
比較例15	0.00127	0.0001018	307.2	245760	0.168	0.0011684	2.90E+03	1.60E-03

※ 3.48E+03は $3.48 \times 10^3$ を示す。

[0170]As a result of calculating the right-hand side of said formula (11) using the numerical value of Table 2, right-hand side: $8.00 \times 10^{-4}$  was obtained. Since the intensity of the material which started and surveyed one rib from the produced structure 1 on the other hand was 35 [MPa], it broke this by material Young's modulus (one rib's bending), and obtained left



side:  $8.75 \times 10^{-4}$ . Therefore, it turns out that this structure 1 fills said formula (11). The above result is collectively shown in Table 3. Table 3 was shown as x, when a structure filled said formula (11), and not filling, O and.

[0171] The thermal cycling test using the following gas burner was done for evaluation of the heat resistance of the obtained structure 1. Namely, while a diameter starts a 40-mm-long sample at 40 mm and changes the hot wind and cold blast by a gas burner from the structure 1 by a cross valve, The existence of heating (gas temperature of 900 \*\* of the entrance side of a sample for 10 minutes), and the crack of a sample and generating of a crack of cooling (gas temperature of 200 \*\* of the entrance side of a sample for 10 minutes) after 10 cycle \*\*\*\*\* was observed by viewing through alternation to the sample. This result is shown in Table 3. Table 3 was shown as x, when generating of a crack or a crack was not observed in a structure, and it accepted, O and.

[0172] The structures 2-24 were produced like Example 1 except having changed the material and the cellular structure of Examples 2-9 and the comparative example 1 - 15 cell partitions into what is shown in Table 1. The computed result of each variable of the right-hand side of said formula (11) is shown in Table 2 about the structures 2-24 using the data shown in Table 1 of the obtained structures 2-24. The result of having calculated the right-hand side of said formula (11) using the numerical value of Table 2, The audit observation of the crack of a sample or the existence of generating of a crack in the thermal cycling test of whether the actual measurement of material strength, the value of the left side which broke the actual measurement of material strength by material Young's modulus (one rib's bending), and the value of the left side fill said formula (11), and a gas burner is collectively shown in Table 3.

[0173]

[Table 3]

	材料強度 (実測) (Mpa)	式(11)左辺 材料強度／ヤング率 (実測)	式(11)右辺 材料強度／ヤング率 クリティカル	式(11)を 満たすか否か	ガスバーナを用いた 熱サイクル試験 (クラックや割れの 発生の有無)
実施例1	35	0.000875	8.00E-04	○	○
実施例2	42	0.0012	7.12E-04	○	○
実施例3	35	0.000486111	4.46E-04	○	○
実施例4	50	0.000526316	1.62E-04	○	○
実施例5	35	0.000875	2.31E-04	○	○
実施例6	42	0.0012	2.08E-04	○	○
実施例7	50	0.000526316	4.58E-04	○	○
実施例8	35	0.000875	6.50E-04	○	○
実施例9	42	0.0012	5.79E-04	○	○
比較例1	35	0.000486111	1.55E-03	×	×
比較例2	25	0.0005	2.21E-03	×	×
比較例3	20	0.000444444	1.96E-03	×	×
比較例4	50	0.000526316	5.61E-04	×	×
比較例5	35	0.000486111	3.75E-03	×	×
比較例6	25	0.0005	5.37E-03	×	×
比較例7	20	0.000444444	4.76E-03	×	×
比較例8	50	0.000526316	1.38E-03	×	×
比較例9	35	0.000875	1.94E-03	×	×
比較例10	42	0.0012	1.73E-03	×	×
比較例11	25	0.0005	6.39E-04	×	×
比較例12	20	0.000444444	5.67E-04	×	×
比較例13	35	0.000486111	1.28E-03	×	×
比較例14	25	0.0005	1.80E-03	×	×
比較例15	20	0.000444444	1.60E-03	×	×

※ 8.00E-04は $8.00 \times 10^{-4}$ を示す。

[0174]The structure (structure which fills said formula (11)) from which drawing 26 was obtained in the example of this invention is a graph which shows that generating of a crack or a crack is not accepted but, as for the structure (structure which does not fill a formula (11)) obtained by the comparative example, generating of a crack or a crack is accepted. As shown in drawing 26, the structure (examples 1-9) which fills said formula (11), and the structure (comparative examples 1-15) which is not filled are classified into two fields bordering on the straight-line graph in the case of the equal mark of said formula (11), but. It turns out that these two fields agree, respectively to the field where generating of a crack or a crack is not accepted, and the field to which generating of a crack or a crack is accepted.

[0175]The structures 25-40 which used the alumina C as shown in Table 4 - 8, the titania A, and the titania B for material hereafter as Examples 10-21 and the comparative examples 16-19 of the 2nd invention were produced.

[0176]An example 10 cell outside (a diameter is 100 mm and the thickness of 100 mm and a septum of length is 101.6 micrometers) and cell density produced the structure 25 using the alumina C of 400 (cpsi) like Example 1. It was considered as the thing of structure which put the slit 4 into this structure 25 in shape as shown in drawing 2 (d). The shape of the slit 4 in drawing 2 (d), The length of the axis direction which exposed the length of the slit 4 exposed to the upper bed side 14 of the honeycomb structured body 10 on 3/10 (specifically 30 mm) of the diameter of the honeycomb structured body 10 and the honeycomb outer wall of the slit 4 was 100 mm covering the overall length of a honeycomb outer wall. The volume of the obtained

structure 25 was  $785\text{-cm}^3$ , and weight was 270g. When the thermal-shock-resistance examination according this structure 25 to an electric furnace was done, destructive temperature was very as good as 800 \*\* (a crack generation was not accepted to 750 \*\*). The above result is collectively shown in Table 4.

[0177]The sample of the thermal-shock-resistance examination room temperature by an electric furnace was put into the electric furnace held at 400 \*\*, and for 20 minutes, after progress, after taking out the sample and cooling to a room temperature, the existence of generating of a crack was checked visually. When there was no generating of a crack, it raised the temperature of the electric furnace 50 \*\* at a time, and the same examination was repeated. Eventually, temperature which the crack generated was made into "destructive temperature."

[0178]In 11 to example 13 Example 10, the structures 26-28 were produced like Example 10 except having changed a cell outside, cell density, and the shape of the slit, as shown in Table 4. The result and the result of a thermal-shock-resistance examination are collectively shown in Table 4.

[0179]

[Table 4]

	材料	構造体No.	セル構造	熱応力緩和方策	アスペクト比 ((L3)/(P3))	外形	ハニカム体積	ハニカム重量	破壊温度 (°C)
実施例10	アルミナ-C	25	4/400	スリット	1.0	φ100mm×100mmL スリット深さ:外周から30mm スリット幅:1セル分	785cc	270g	800
実施例11	アルミナ-C	28	10/300	スリット	1.0	φ150mm×150mmL スリット深さ:外周から42mm スリット幅:1セル分	2851cc	1880g	700
実施例12	アルミナ-C	27	4/400	スリット	1.0	φ130mm×130mmL スリット深さ:外周から39mm スリット幅:1セル分	1726cc	560g	750
実施例13	チタニア-A	28	10/300	スリット	1.0	φ100mm×100mmL スリット深さ:外周から30mm スリット幅:1セル分	785cc	780g	750

[0180]An example 14 cell outside (a diameter is 100 mm and the thickness of 100 mm and a septum of length is 101.6 micrometers) and cell density produced the structure 29 using the alumina C of 400 (cps) like Example 1. This structure 29 is a square whose length of one side is 35 mm in shape as shown in drawing 13 (c), The 1st 100-mm-long segment 13 was made into the thing of the structure which assorted the 1st eight variant (the long side of a section is 35 mm and length is 100 mm) segments of four pieces and the circumference, and was joined into cement. The volume of the obtained structure 29 was  $785\text{-cm}^3$ , and weight was 270g (the amount of cement removes). The aspect ratio (L1) /(P1)) of the 1st segment 13 was  $100/35=2.86$ . When the thermal-shock-resistance examination according this structure 29 to an electric furnace was done, destructive temperature was very as good as 800 \*\*. The above result is collectively shown in Table 5.

[0181]In 15 to example 16 Example 14, the structures 30-31 were produced like Example 14 except having changed the structure of material, a cell outside, cell density, and the 1st segment, as shown in Table 5. The result and the result of a thermal-shock-resistance examination are collectively shown in Table 5.

[0182]

[Table 5]

	材料	構造体No.	セル構造	熱応力緩和方策	アスペクト比 ((L1)/(P1))	アスペクト比 ((L3)/(P3))	外 形	ハニカム体積	ハニカム重量	破壊温度 (°C)
実施例14	アルミナ-C	28	4/400	分割・接合	2.86	1.0	φ100mm×100mmL □35mm×100mmLの セグメントをセメントで接合	785cc	270g (除:セメント分)	800
実施例15	アルミナ-C	30	4/400	分割・接合	12.5	1.0	φ100mm×100mmL □8mm×100mmLの セグメントをセメントで接合	785cc	270g (除:セメント分)	650
実施例16	チタニア-A	31	10/300	分割・接合	2.86	1.0	φ100mm×100mmL □35mm×100mmLの セグメントをセメントで接合	785cc	780g (除:セメント分)	750

[0183]Example 17 cell outside (in a diameter, 100 mm and length 120 mm (an interval is also included)) The structure 32 which constitutes the 2nd [ cell density / the thickness of the septum used 101.6 micrometers and using the alumina C of 400 (cps) ] honeycomb segment in the shape divided into three steps was produced like Example 1. This structure 32 made the 2nd 33.3-mm-long segment 15 the thing of the structure laminated to three steps in shape as shown in drawing 17. The volume of the obtained structure 32 was 785-cm<sup>3</sup>, and weight was 270g. The aspect ratio [(P2)/(L2)] of the 2nd segment 15 was 100/33.3=3.0. When the thermal-shock-resistance examination according this structure 32 to an electric furnace was done, destructive temperature was very as good as 800 \*\*. The above result is collectively shown in Table 6.

[0184]In 18 to example 19 Example 17, the structures 33-34 were produced like Example 17 except having changed the structure of material, a cell outside, cell density, and the 2nd segment, as shown in Table 6. The result and the result of a thermal-shock-resistance examination are collectively shown in Table 6.

[0185]

[Table 6]

	材料	構造体No.	セル構造	熱応力緩和方策	アスペクト比 ((P2)/(L2))	アスペクト比 ((L3)/(P3))	外 形	ハニカム体積	ハニカム重量	破壊温度 (°C)
実施例17	アルミナ-C	32	4/400	多段	3.0	1.2	φ100mm×120mmL(間隔込み) φ100mm×33.3mmLの セグメントを互いに 10mm離して3段配置 各セグメントの位置関係は canningで固定	785cc	270g	800
実施例18	アルミナ-C	33	4/400	多段	6.0	1.25	φ100mm×126mmL(間隔込み) φ100mm×18.7mmLの セグメントを互いに 5mm離して6段配置 各セグメントの位置関係は canningで固定	785cc	270g	650
実施例19	チタニア-A	34	10/300	多段	3.0	1.2	φ100mm×120mmL(間隔込み) φ100mm×33.3mmLの セグメントを互いに 10mm離して3段配置 各セグメントの位置関係は canningで固定	785cc	760g	750

[0186]An example 20 cell outside (a diameter is 100 mm and the thickness of 100 mm and a septum of length is 101.6 micrometers), Cell density produced the structure 35 provided with one or more notch sections allocated in the flowing-through direction (axis direction) of exhaust gas of the cell partitions using the alumina C of 400 (cps) like Example 1. This structure 35 was taken as the thing of the structure provided with the one or more notch sections 16 in shape as shown in drawing 18. The volume of the obtained structure 35 was 785-cm<sup>3</sup>, and weight was 270g. When the thermal-shock-resistance examination according this structure 35 to an electric furnace was done, destructive temperature was very as good as 750 \*\*. The above result is collectively shown in Table 7.

[0187]In example 21 Example 20, the structure 36 was produced like Example 20 except having changed material, a cell outside, and cell density, as shown in Table 7. The result and the result of a thermal-shock-resistance examination are collectively shown in Table 7.

[0188]

[Table 7]

	材料	構造体No.	セル構造	熱応力緩和方策	アスペクト比 (L3/P3)	外形	ハニカム体積	ハニカム重量	破壊温度 (℃)
実施例20	アルミナ-C	35	4/400	切り欠き部	1.0	φ100mm×100mmL	785cc	270g	750
実施例21	チタニア-A	36	10/300	切り欠き部	1.0	φ100mm×100mmL	785cc	780g	700

[0189]The comparative example 16 - 19 heat-stress relaxation means (the slit in Example 10) [ and ] The formation of the 2nd segmented structure in the division into the 1st segment in Example 14 and Example 17 and the notch section in Example 20 were not formed, And the structures 37-40 were produced like Example 1 except having changed material, a cell outside, cell density, volume, and weight, as shown in Table 8. The result and the result of a thermal-shock-resistance examination are collectively shown in Table 8.

[0190]

[Table 8]

× ID=000010

[0191]

[Effect of the Invention]As explained above, even if it is a case where structure (carrier) material with low thermal shock resistance is used highly [ a coefficient of thermal expansion ] ( $\alpha \geq 1$ ) by this invention as compared with the cordierite which has spread through the automobile exhaust purification use widely from the former, It has thermal shock resistance sufficient as a structure, and the honeycomb structured body for emission gas purification in

which long-term use is possible, and the honeycomb catalyst object for emission gas purification can be provided.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

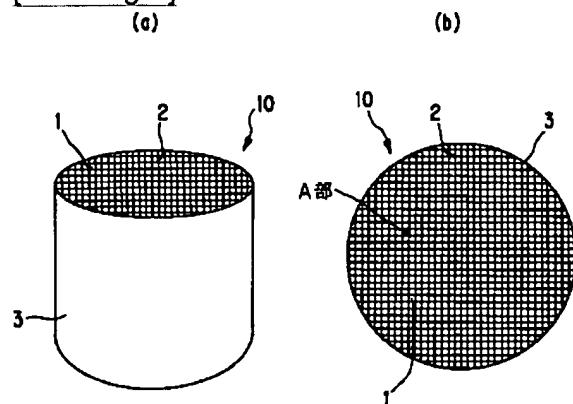
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

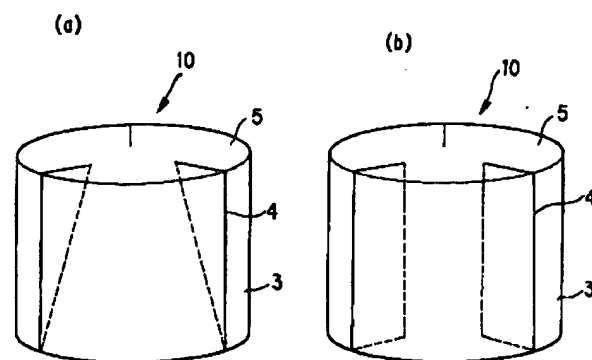
DRAWINGS

---

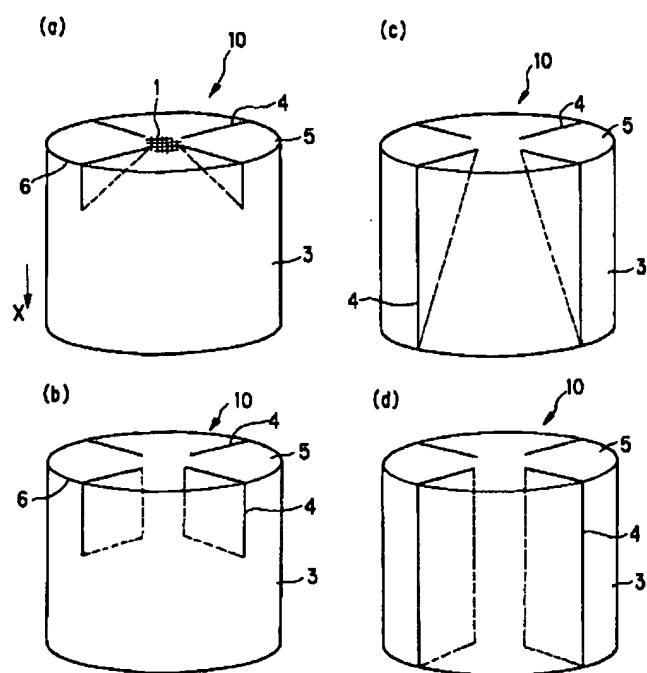
[Drawing 1]



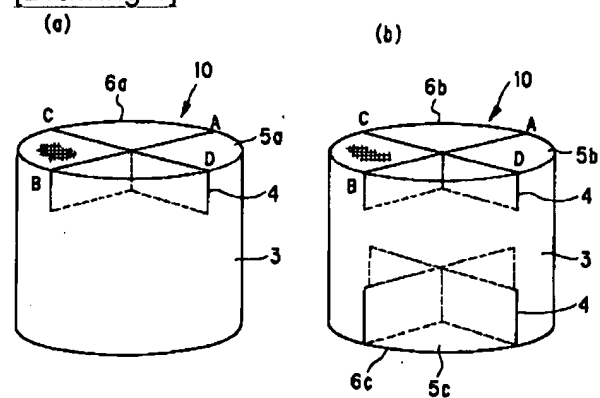
[Drawing 3]



[Drawing 2]

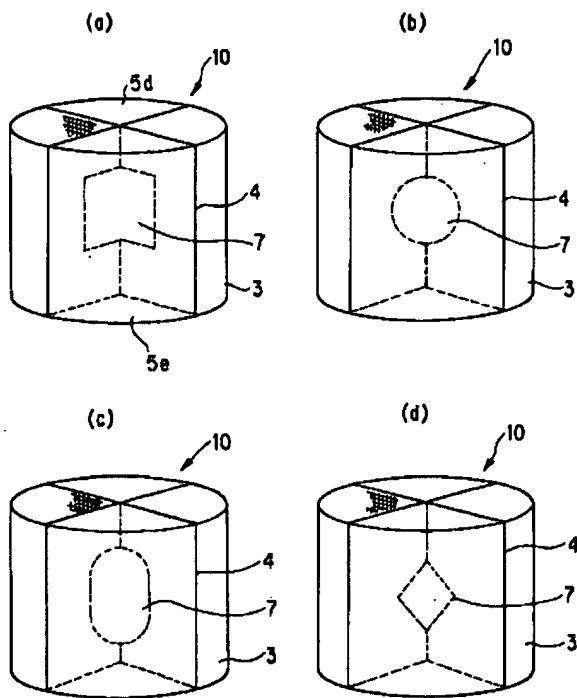


[Drawing 4]

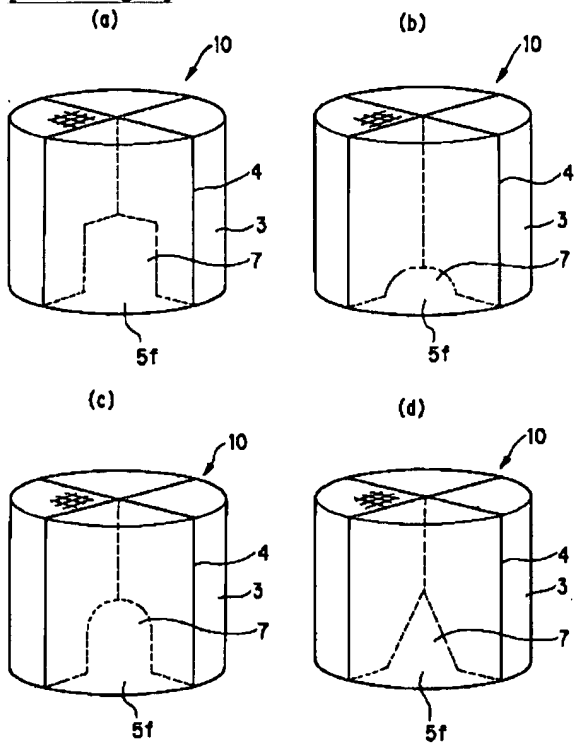


[Drawing 5]

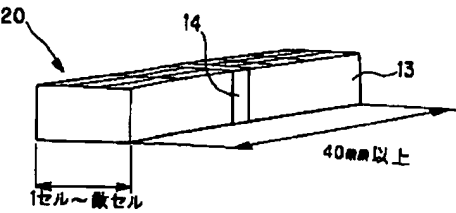




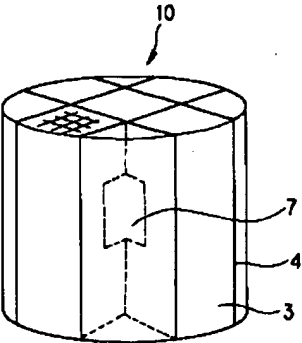
[Drawing 6]



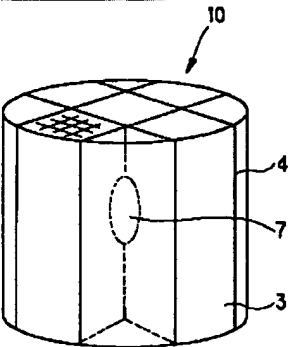
[Drawing 15]



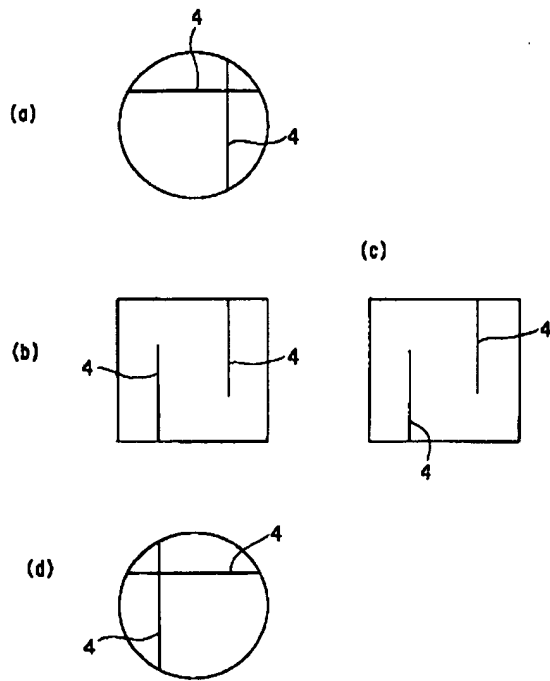
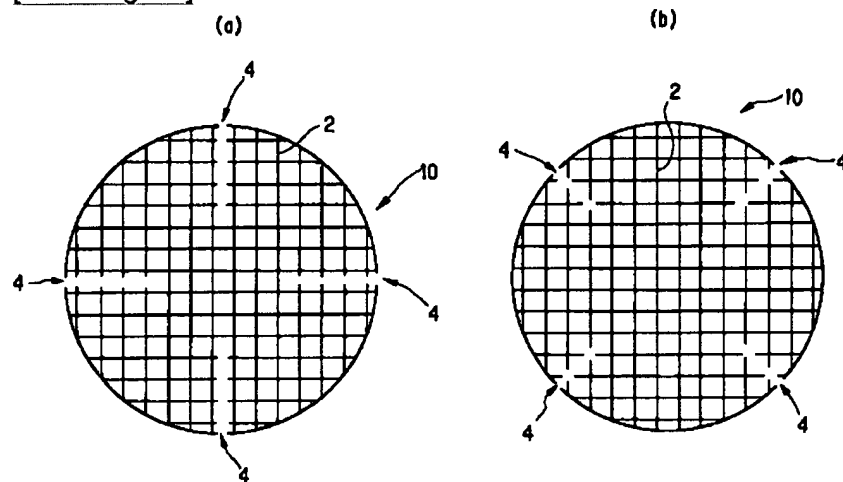
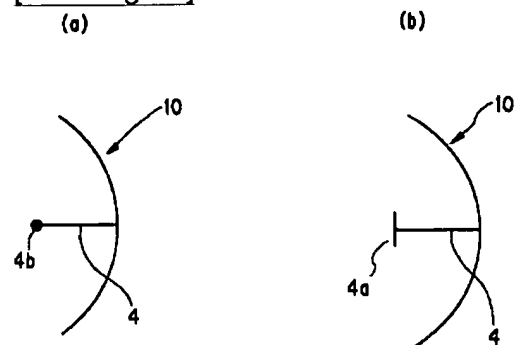
[Drawing 7]



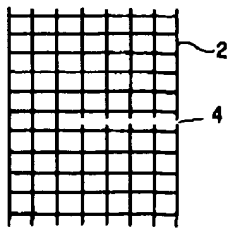
[Drawing 8]



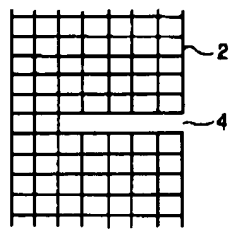
[Drawing 9]

**[Drawing 10]****[Drawing 11]****[Drawing 12]**

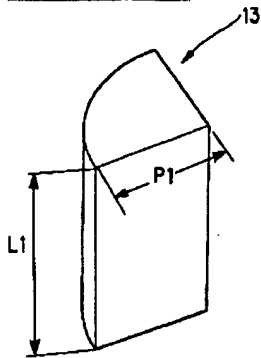
(a)



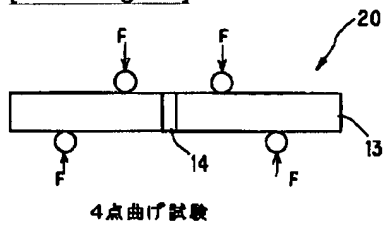
(b)



[Drawing 14]



[Drawing 16]

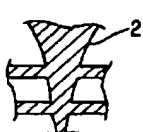


[Drawing 24]

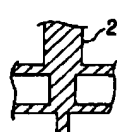
(a)



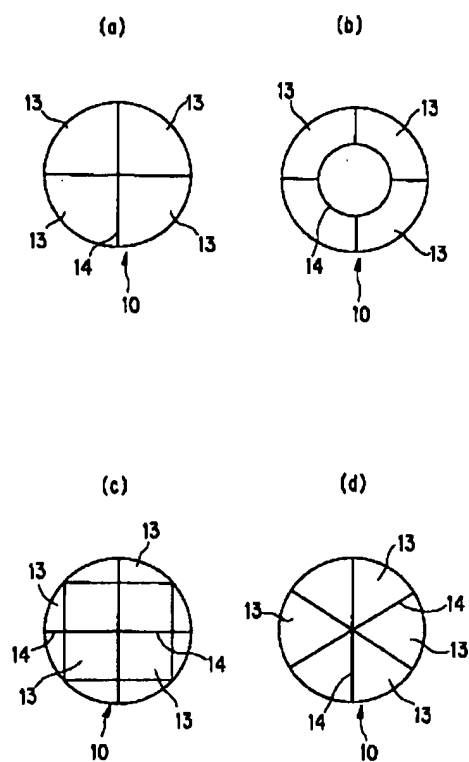
(b)



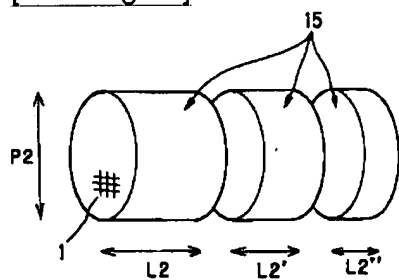
(c)



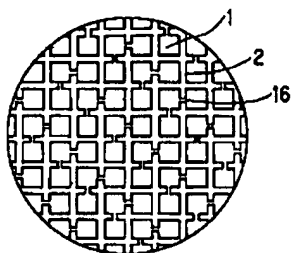
[Drawing 13]



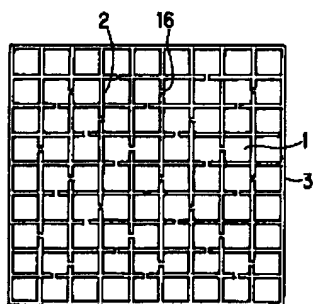
[Drawing 17]



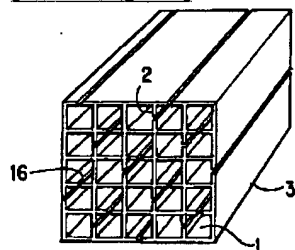
[Drawing 18]



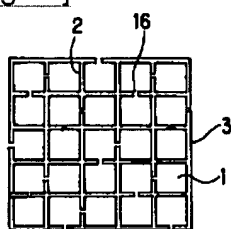
[Drawing 19]



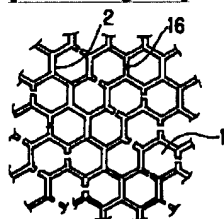
[Drawing 20]



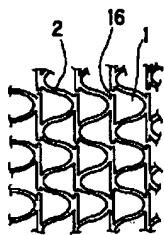
[Drawing 21]



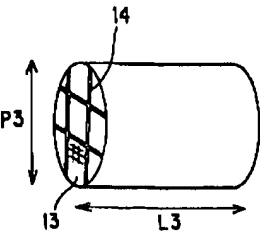
[Drawing 22]



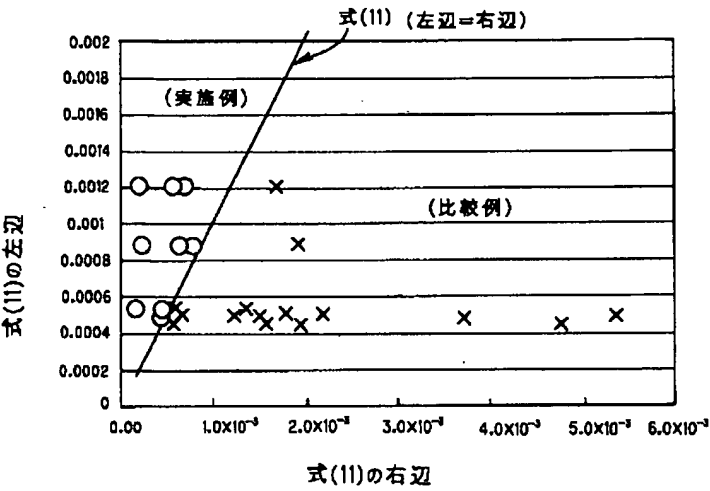
[Drawing 23]



[Drawing 25]



[Drawing 26]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-33664

(P2003-33664A)

(43)公開日 平成15年2月4日(2003.2.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 0 1 J 35/04	3 0 1	B 0 1 J 35/04	3 0 1 G 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/86		F 0 1 N 3/28	3 0 1 P 4 D 0 4 8
F 0 1 N 3/28	3 0 1		3 1 1 R 4 G 0 6 9
	3 1 1	B 0 1 D 53/36	C

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 23 頁)

(21)出願番号 特願2001-224975(P2001-224975)

(22)出願日 平成13年7月25日(2001.7.25)

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72)発明者 野田 直美

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 鈴木 純一

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74)代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用ハニカム構造体及び排ガス浄化用ハニカム触媒体

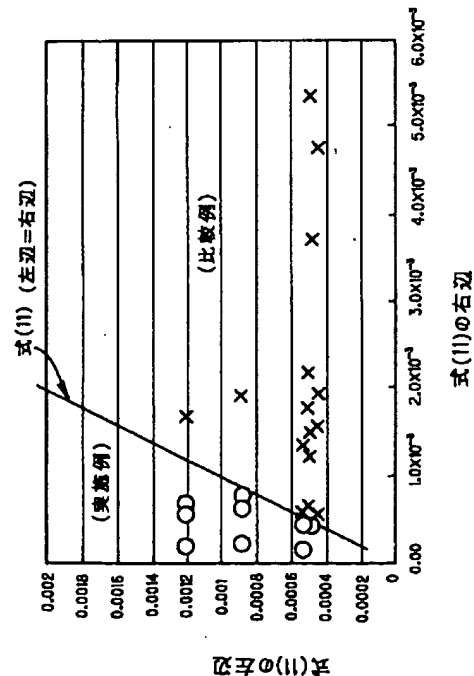
(57)【要約】 (修正有)

【課題】 長期的な使用が可能な排ガス浄化用ハニカム構造体及び排ガス浄化用ハニカム触媒体の提供。

【解決手段】 下記式(11)に示す関係を満たすことを特徴とする排ガス浄化用ハニカム構造体。

$\sigma/E \geq 0.0161 \cdot \alpha \cdot (GSA) / \{H_0 \cdot (\rho_c \cdot C \cdot \lambda_c)^{0.5}\} \dots (11)$

(式(11)中、 $\sigma$  [MPa]は材料強度(リブ1枚曲げ)、 $E$  [MPa]は材料ヤング率(リブ1枚曲げ)、 $\alpha$  [1/K]は貫流方向に対して垂直な方向のハニカム熱膨張係数:ただし、 $\alpha \geq 1$ 、 $GSA$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]はハニカム体積当たり幾何学的表面積、 $H_0$  [m]はハニカムセル水力直径、 $\rho_c$  [kg/m<sup>3</sup>]はハニカム構造かさ密度、 $C$  [J/kgK]は材料比熱、 $\lambda_c$  [W/mK]はハニカムセル熱伝導率= $\lambda \cdot b/p$ (ここで、 $\lambda$ は材料熱伝導率[W/mK]、 $b$ はリブ厚[m]、 $p$ はセルピッチ(リブの間隔)[m])をそれぞれ示す。))。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセルの複合体を囲繞して保持するハニカム外壁とから構成され、前記セル隔壁上に担持される触媒層又は前記セル隔壁中に含有される触媒によってセル内を貫流する排ガスを浄化する排ガ\*

$$\sigma/E \geq 0.0161 \cdot \alpha \cdot (GSA) / \{H_0 \cdot (\rho_c \cdot C \cdot \lambda_c)^{0.3}\} \quad \cdots (1)$$

（式（1）中、 $\sigma$  [MPa] は材料強度（リブ1枚曲げ）、 $E$  [MPa] は材料ヤング率（リブ1枚曲げ）、 $\alpha$  [1/K] は貫流方向に対して垂直な方向のハニカム熱膨張係数：ただし、 $\alpha \geq 1$ 、 $GSA$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] はハニカム体積当たり幾何学的表面積、 $H_0$  [m] はハニカムセル水力直径、 $\rho_c$  [kg/m<sup>3</sup>] はハニカム構造かさ密度、 $C$  [J/kgK] は材料比熱、 $\lambda_c$  [W/mK] はハニカムセル熱伝導率 $=\lambda \cdot b/p$ （ここで、 $\lambda$  は材料熱伝導率 [W/mK]、 $b$  はリブ厚 [m]、 $p$  はセルピッチ（リブの間隔） [m]）をそれぞれ示す。）

【請求項2】 複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセルの複合体を囲繞して保持するハニカム外壁とから構成され、前記セル隔壁上に担持される触媒層又は前記セル隔壁中に含有される触媒によってセル内を貫流する排ガスを浄化する排ガス浄化用ハニカム構造体であって、排ガスを浄化する際に前記セル隔壁及び前記ハニカム外壁に加えられる熱応力を緩和するための熱応力緩和手段を備えてなることを特徴とする排ガス浄化用ハニカム構造体。

【請求項3】 前記熱応力緩和手段が、前記ハニカム外壁の表面から中心軸の方向に向かって形成した、前記ハニカム外壁の表面で少なくともその一部が開口した一以上のスリットを備えるように構成してなるものである請求項2に記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

【請求項4】 前記熱応力緩和手段が、前記セルの複合体を、前記中心軸に対して平行な平面で二以上の第1のハニカムセグメントに分割した構成を有するとともに、必要に応じて接合層によって接合するように構成してなるものであり、かつ前記第1のハニカムセグメントの、前記排ガスの貫流方向（中心軸方向）の長さ（ $L1$ ）と、直径（一辺）（ $P1$ ）とのアスペクト比 $[(L1)/(P1)]$ を、下記式（2）に示す関係を満たすように構成してなるものである請求項2又は3に記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

## 【数2】

$$2 \leq [(L1)/(P1)] \leq 10 \quad \cdots (2)$$

【請求項5】 前記熱応力緩和手段が、前記セルの複合体を前記中心軸に対して垂直な平面で二以上の第2のハニカムセグメントに分割した多段形状の構成を有してなるものであり、かつ前記第2のハニカムセグメントの直径（一辺）（ $P2$ ）と、排ガスの貫流方向の長さ（ $L$

\* ス浄化用ハニカム構造体であって、

前記セル隔壁が、材料特性及びセル構造に関し、下記式（1）に示す関係を満たすことを特徴とする排ガス浄化用ハニカム構造体。

## 【数1】

2）とのアスペクト比 $[(P2)/(L2)]$ を、下記式（3）に示す関係を満たすように構成してなるものである請求項2～4のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

## 【数3】

$$0.5 \leq [(P2)/(L2)] \leq 5 \quad \cdots (3)$$

【請求項6】 前記熱応力緩和手段が、前記セルの複合体を構成する前記セル隔壁の、排ガスの貫流方向（中心軸方向）に配設した一以上の切り欠き部を備えるように構成してなるものである請求項2～5のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

【請求項7】 前記熱応力緩和手段が、前記セルの複合体を構成する前記セルの断面形状を、三角形以上の多角形状に構成してなるものである請求項2～6のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

【請求項8】 前記熱応力緩和手段が、中心軸から半径（一辺の半分）の少なくとも10%以内の領域に存在するセルの隔壁厚さ（ $T_{10}$ ）を、基本セル隔壁厚さ（ $T_c$ ）との間に下記式（4）に示す関係を満たすように構成してなるものである請求項2～7のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

$$【数4】 1.2 \leq T_{10}/T_c \quad \cdots (4)$$

【請求項9】 前記熱応力緩和手段が、前記セルの複合体全体の、前記排ガスの貫流方向（中心軸方向）の長さ（ $L3$ ）と、直径（一辺）（ $P3$ ）とのアスペクト比 $[(L3)/(P3)]$ を、下記式（5）に示す関係を満たすように構成してなるものである請求項2～8のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

## 【数5】

$$0.5 \leq [(L3)/(P3)] \leq 2 \quad \cdots (5)$$

【請求項10】 請求項2～9のいずれかに記載の前記熱応力緩和手段を備えてなることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム構造体の、前記セル隔壁上に触媒層が担持されてなる又は前記セル隔壁中に触媒が含有されてなることを特徴とする排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【請求項12】 前記触媒層又は触媒が、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含有するものである請求項11に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【請求項13】 前記排ガス浄化用ハニカム構造体の前記セル隔壁の主要構成材料が、アルミナ、ジルコニア、

チタニア、ゼオライト、SiC、SiN、ムライト、リチウムアルミニウムシリケート(LAS)、リン酸チタン、ペロブスカイト、スピネル、シャモット、無配向コーゼライト及びこれらの混合物・複合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものである請求項11又は12に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【請求項14】 前記触媒層又は触媒が、SCR(Selective Catalytic Reduction)反応の主触媒及び助触媒又はそのいずれかの作用を有するSCR触媒材料である請求項11に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【請求項15】 前記SCR触媒材料が、貴金属；V、VI、VII、VIII族遷移金属；CeO<sub>2</sub>又はLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の希土類酸化物；これらの二種以上の複合酸化物又はこれらの少なくとも一種とZrとの複合酸化物；Na、K等のアルカリ金属酸化物；及びBa、Sr等のアルカリ土類酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものである請求項14に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【請求項16】 前記排ガス浄化用ハニカム構造体の前記セル隔壁の主要構成材料が、アルミナ、ジルコニア、チタニア、ゼオライト、SiC、SiN、ムライト、リチウムアルミニウムシリケート(LAS)、リン酸チタン、ペロブスカイト、スピネル、シャモット、無配向コーゼライト及びこれらの混合物・複合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものである請求項14又は15に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【請求項17】 前記排ガス浄化用ハニカム構造体の前記セル隔壁の主要構成材料が、TiO<sub>2</sub>、ゼオライト、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びこれらの二種以上の複合酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものである請求項14～16のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排ガス浄化用ハニカム構造体及び排ガス浄化用ハニカム触媒体に関する。さらに詳しくは、従来から自動車排ガス浄化用途に広く普及されているコーゼライトに比較して、熱膨張率の高い( $\alpha \geq 1$ 、ここで、 $\alpha [1/K]$ は貫流方向に対して垂直な方向のハニカム熱膨張係数である)、すなわち耐熱衝撃性の低い構造体(担体)材料を用いた場合であっても、構造体としては十分な耐熱衝撃性を有し、長期的な使用が可能な排ガス浄化用ハニカム構造体及び排ガス浄化用ハニカム触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、排ガス規制が強化されたことと相俟って、リーンバーンエンジンや直噴エンジン等が普及したことに伴い、リーン雰囲気下で、排ガス中のNO<sub>x</sub>を効果的に浄化することのできるNO<sub>x</sub>吸蔵触媒が実用

化された。このようなNO<sub>x</sub>吸蔵触媒に用いられるNO<sub>x</sub>吸蔵成分としては、K、Na、Li、Cs等のアルカリ金属、Ba、Ca等のアルカリ土類金属、La、Y等の希土類等が知られているが、最近では、Kが、高温度域におけるNO<sub>x</sub>吸蔵能に優れることから、特に注目されている。

【0003】 このようなNO<sub>x</sub>吸蔵触媒は、通常、前述のNO<sub>x</sub>吸蔵成分を含む触媒層を、コーゼライトのような酸化物系セラミックス材料やFe-Cr-Al合金のような金属材料からなる担体に担持して構成されるが、これらの担体には、排ガスの高温下で活性化されたアルカリ金属や一部のアルカリ土類金属、とりわけ、K、Na、Li、Caに腐食され、劣化しやすいという問題がある。特に、酸化物系セラミックス材料で構成されるコーゼライト担体には、前述のアルカリ金属等と反応してクラックが発生する等、問題が深刻である。

【0004】 このような担体劣化を抑制するための対策として、触媒層を構成する多孔質酸化物粒子中に、アルカリ金属と反応しやすいケイ素を含ませ、触媒層中で担体との界面付近に存在するアルカリ金属が担体に移行する前に、ケイ素と反応させ、担体への移行を防止する技術が開示されている(特開2000-279810公報)。また、この公報には、担体と触媒層との間にジルコニア層を形成し、このジルコニア層によって、触媒層中のアルカリ金属が担体へ移行するのを防止する技術も開示されている。また、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒担体にアルミナやジルコニアを用いた技術も開示されている(特開平10-165817号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述の特開2000-279810公報に開示された技術のうち、多孔質酸化物粒子中にケイ素を含ませる手法の場合、アルカリ金属の担体内への移行は抑制することができるものの、アルカリ金属がケイ素と反応することによって、そのNO<sub>x</sub>吸蔵能を失活させてしまうという問題があった。また、担体と触媒層との間に耐食材料であるジルコニアの層を形成する手法の場合、多孔質な担体上に緻密なジルコニア層を、クラック、ピンホール、露出部等が発生させることなく形成することは極めて困難であるという問題があった。また、前述の特開平10-165817号公報の場合、アルカリ金属による担体の腐食は抑制することができるものの、担体の熱膨張率が大きい場合、耐熱衝撃性の面で実用化し得るものではなかった。

【0006】 一方、ディーゼル排気ガス用SCR触媒(例えば、触媒を含有した材料で担体を形成するソリッドタイプ)の分野においても、TiO<sub>2</sub>、ゼオライト、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びこれらの複合酸化物等、熱膨張率の高い材料を担体の主成分としてハニカム型に成形するため、耐熱衝撃性が十分ではないという問題があり、その解決が

望まれていた。

【0007】 本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、従来から自動車排ガス浄化用途に広く普及されているコージュライトに比較して、熱膨張率の高い ( $\alpha \geq 1$ )、すなわち耐熱衝撃性の低い構造体(担体)材料を用いた場合であっても、構造体としては十分な耐熱衝撃性を有し、長期的な使用が可能な排ガス浄化用ハニカム構造体及び排ガス浄化用ハニカム触媒体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上述の目的を達成するため鋭意研究した結果、構造体(担体)及び触媒体を構成するセル隔壁が、その材料特性及びセル構造に関し、特定の式に示される関係を満たすことによって、熱膨張率の高い ( $\alpha \geq 1$ )、すなわち耐熱衝撃性の低い構造体(担体)材料を用いた場合であっても、\*

$$\sigma/E \geq 0.0161 \cdot \alpha \cdot (GSA) / \{H_0 \cdot (\rho_c \cdot C \cdot \lambda_c)^{0.3}\} \quad \dots (6)$$

【0011】 (式(6)中、 $\sigma$  [MPa] は材料強度(リブ1枚の曲げ強度を意味し、具体的には、梁の高さを除き、JIS R1601に準拠した方法にて、4点曲げにより測定された材料強度、又は、他の方法での試験結果を有効体積により本方法に換算した材料強度を意味する)、 $E$  [MPa] は材料ヤング率(リブ1枚曲げ)、 $\alpha$  [1/K] は貫流方向に対して垂直な方向のハニカム熱膨張係数:ただし、 $\alpha \geq 1$ 、 $GSA$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] はハニカム体積当たり幾何学的表面積、 $H_0$  [m] はハニカムセル水力直径、 $\rho_c$  [kg/m<sup>3</sup>] はハニカム構造かさ密度、 $C$  [J/kgK] は材料比熱、 $\lambda_c$  [W/mK] はハニカムセル熱伝導率= $\lambda \cdot b/p$  (ここで、 $\lambda$  は材料熱伝導率 [W/mK]、 $b$  はリブ厚 [m]、 $p$  はセルピッチ(リブの間隔) [m] をそれぞれ示す。)

【0012】 [2] 複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁(リブ)と、このセルの複合体を囲繞して保持するハニカム外壁とから構成され、前記セル隔壁上に担持される触媒層又は前記セル隔壁中に含有される触媒によってセル内を貫流する排ガスを浄化する排ガス浄化用ハニカム構造体であって、排ガスを浄化する際に前記セル隔壁及び前記ハニカム外壁に加えられる熱応力を緩和するための熱応力緩和手段を備えてなることを特徴とする排ガス浄化用ハニカム構造体。

【0013】 [3] 前記熱応力緩和手段が、前記ハニカム外壁の表面から中心軸の方向に向かって形成した、前記ハニカム外壁の表面で少なくともその一部が開口した一以上のスリットを備えるように構成してなるものである前記 [2] に記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

【0014】 [4] 前記熱応力緩和手段が、前記セルの複合体を前記中心軸に対して平行な平面で二以上の第1のハニカムセグメントに分割した構成を有するとともに

\*耐熱衝撃性に優れ、長期的な使用が可能な構造体(担体)及び触媒体を提供することができることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明によって、以下の排ガス浄化用ハニカム構造体及び排ガス浄化用ハニカム触媒体を提供される。

【0009】 [1] 複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁(リブ)と、このセルの複合体を囲繞して保持するハニカム外壁とから構成され、前記セル隔壁上に担持される触媒層又は前記セル隔壁中に含有される触媒によってセル内を貫流する排ガスを浄化する排ガス浄化用ハニカム構造体であって、前記セル隔壁が、材料特性及びセル構造に関し、下記式(6)に示す関係を満たすことを特徴とする排ガス浄化用ハニカム構造体。

【0010】

【数6】

に、必要に応じて接合層によって接合するように構成してなるものであり、かつ前記第1のハニカムセグメントの、前記排ガスの貫流方向(中心軸方向)の長さ(L1)(この長さ(L1)は前記セルの複合体の排ガスの貫流方向の長さに等しい)と直径(一辺)(P1)とのアスペクト比[(L1)/(P1)]を、下記式(7)に示す関係を満たすように構成してなるものである前記 [2] 又は [3] に記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

【0015】

【数7】

$$2 \leq [(L1)/(P1)] \leq 10 \quad \dots (7)$$

【0016】 [5] 前記熱応力緩和手段が、前記セルの複合体を前記中心軸に対して垂直な平面で二以上の第2のハニカムセグメントに分割した多段形状の構成を有してなるものであり、かつ前記第2のハニカムセグメントの、直径(一辺)(P2)(この直径(一辺)(P2)は前記セルの複合体の直径(一辺)に等しい)と排ガスの貫流方向の長さ(L2)とのアスペクト比[(P2)/(L2)]を、下記式(8)に示す関係を満たすように構成してなるものである前記 [2] ~ [4] のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

【0017】

【数8】

$$0.5 \leq [(P2)/(L2)] \leq 5 \quad \dots (8)$$

【0018】 [6] 前記熱応力緩和手段が、前記セルの複合体を構成する前記セル隔壁の、排ガスの貫流方向(中心軸方向)に配設した一以上の切り欠き部を備えるように構成してなるものである前記 [2] ~ [5] のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

【0019】 [7] 前記熱応力緩和手段が、前記セルの複合体を構成する前記セルの断面形状を、三角形以上

10

30

40

50

の多角形状に構成してなるものである前記〔2〕～〔6〕のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

【0020】〔8〕 前記熱応力緩和手段が、中心軸から半径（一辺の半分）の少なくとも10％以内の領域に存在するセルの隔壁厚さ（ $T_{10}$ ）を、基本セル隔壁厚さ（ $T_c$ ）との間に下記式（9）に示す関係を満たすように構成してなるものである前記〔2〕～〔7〕のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

【0021】

【数9】  $1.2 \leq T_{10}/T_c \dots (9)$

【0022】〔9〕 前記熱応力緩和手段が、前記セルの複合体全体の、前記排ガスの貫流方向（中心軸方向）の長さ（ $L3$ ）と、直径（一辺）（ $P3$ ）とのアスペクト比〔 $(L3)/(P3)$ 〕を、下記式（10）に示す関係を満たすように構成してなるものである前記〔2〕～〔8〕のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

【0023】

【数10】

$0.5 \leq [(L3)/(P3)] \leq 2 \dots (10)$

【0024】〔10〕 前記〔2〕～〔9〕のいずれかに記載の前記熱応力緩和手段を備えてなることを特徴とする前記〔1〕に記載の排ガス浄化用ハニカム構造体。

【0025】〔11〕 前記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム構造体の、前記セル隔壁上に触媒層が担持されてなる又は前記セル隔壁中に触媒が含有されてなることを特徴とする排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【0026】〔12〕 前記触媒層又は触媒が、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有するものである前記〔11〕に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【0027】〔13〕 前記排ガス浄化用ハニカム構造体の前記セル隔壁の主要構成材料が、アルミナ、ジルコニア、チタニア、ゼオライト、 $SiC$ 、 $SiN$ 、ムライト、リチウムアルミニウムシリケート（ $LAS$ ）、リン酸チタン、ペロブスカイト、スピネル、シャモット、無配向コーゼライト及びこれらの混合物・複合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものである前記〔11〕～〔12〕に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【0028】〔14〕 前記触媒層又は触媒が、 $SCR^*$

$$\sigma/E \geq 0.0161 \cdot \alpha \cdot (GSA) / \{H_0 \cdot (\rho_c \cdot C \cdot \lambda_c)^{0.5}\} \dots (11)$$

（式（11）中、 $\sigma$ 〔MPa〕は材料強度（リブ1枚の曲げ強度を意味し、具体的には、梁の高さを除き、 $JIS R1601$ に準拠した方法にて、4点曲げにより測定された材料強度、又は他の方法での試験結果を有効体積により本方法に換算した材料強度を意味する）、 $E$ 〔MPa〕は材料ヤング率（リブ1枚曲げ）、 $\alpha$ 〔1/

\*（Selective Catalytic Reduction）反応の主触媒及び助触媒又はそのいずれかの作用を有する $SCR$ 触媒材料である前記〔11〕に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【0029】〔15〕 前記 $SCR$ 触媒材料が、貴金属； $V$ 、 $VI$ 、 $VII$ 、 $VIII$ 族遷移金属； $CeO_2$ 、又は $La_2O_3$ 等の希土類酸化物；これらの二種以上の複合酸化物又はこれらの少なくとも一種と $Zr$ との複合酸化物； $Na$ 、 $K$ 等のアルカリ金属酸化物；及び $Ba$ 、 $Sr$ 等のアルカリ土類酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものである前記〔14〕に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【0030】〔16〕 前記排ガス浄化用ハニカム構造体の前記セル隔壁の主要構成材料が、アルミナ、ジルコニア、チタニア、ゼオライト、 $SiC$ 、 $SiN$ 、ムライト、リチウムアルミニウムシリケート（ $LAS$ ）、リン酸チタン、ペロブスカイト、スピネル、シャモット、無配向コーゼライト及びこれらの混合物・複合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものである前記〔14〕又は〔15〕に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【0031】〔17〕 前記排ガス浄化用ハニカム構造体の前記セル隔壁の主要構成材料が、 $TiO_2$ 、ゼオライト、 $Al_2O_3$ 及びこれらの二種以上の複合酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものである前記〔14〕～〔16〕のいずれかに記載の排ガス浄化用ハニカム触媒体。

【0032】

【発明の実施の形態】 図1（a）、（b）に示すように、本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体10は、複数のそれぞれ隣接したセル1の複合体を形成するセル隔壁（リブ）2と、このセル1の複合体を囲繞して保持するハニカム外壁3とから構成され、セル隔壁2上に担持される触媒層（図示せず）又はセル隔壁2中に含有される触媒（図示せず）によってセル1内を貫流する排ガスを浄化する排ガス浄化用ハニカム構造体10であって、セル隔壁2及びハニカム外壁3が、材料特性及びセル構造に関し、下記式（11）に示す関係を満たすことを特徴とする（以下、「第1の発明」ということがある）。

【0033】

【数11】

$K$ は貫流方向に対して垂直な方向のハニカム熱膨張係数、 $GSA$ 〔 $m^2/m^3$ 〕はハニカム体積当たり幾何学的表面積、 $H_0$ 〔 $m$ 〕はハニカムセル水力直径、 $\rho_c$ 〔 $kg/m^3$ 〕はハニカム構造かさ密度、 $C$ 〔 $J/kgK$ 〕は材料比熱、 $\lambda_c$ 〔 $W/mK$ 〕はハニカムセル熱伝導率＝ $\lambda \cdot b/p$ （ここで、 $\lambda$ は材料熱伝導率〔 $W/mK$ 〕、

bはリブ厚[m]、pはセルピッチ(リブの間隔)[m])をそれぞれ示す。)

【0034】 以下、上記式(11)について具体的に説明する。

【0035】 ハニカム内の熱応力発生原因である温度勾配の生成は、ガスによる加熱、冷却時に、ガス/ハニカム間の熱伝達量がハニカム内の場所により異なることに起因する。また、固体内熱伝導が十分であれば、高受熱部から低受熱部へ固体内を熱が流れることにより、又は固体内を低熱損部から高熱損部へ熱が流れることにより、温度勾配の発生程度は軽減される。このような、過渡的、局所的な、固体への外部からの熱伝達により温度勾配が生じる程度の大きさは、理論的に、下記式(12)に比例することが知られている。

【0036】

【数12】  $Bi \cdot F_0^{1/2} \dots (12)$

【0037】 式(12)中、Bi(ビオー数)は下記\*

$$\Delta T \cdot Bi \cdot F_0^{1/2} = \Delta T \cdot h \cdot t_0^{1/2} / (\rho \cdot c \cdot \lambda)^{1/2} \dots (15)$$

【0043】 また、ハニカム流路内層流熱伝達については、下記式(16)が成立する。

【0044】

【数16】  $h = Nu \cdot \lambda_g / H_0 \dots (16)$

【0045】 式(16)中、hは熱伝達係数(セル隔壁と流入ガスの間)、Nu(ヌッセルト数)は3.7 ※

$$\Delta T \cdot t_0^{1/2} \cdot Nu \cdot \lambda_g / [(\rho \cdot c \cdot \lambda)^{1/2} \cdot H_0] \dots (17)$$

【0048】 さらに、ここでは、温度勾配の程度と、局所的な加熱、冷却領域の代表長さLを想定した伝熱面積  $GSA \cdot L^3$  との積で固体内温度差パラメータを下記 ★

$$(\text{固体内温度差パラメータ}) = C1 \cdot GSA / [(\rho \cdot c \cdot \lambda)^{1/2} \cdot H_0] \dots (18)$$

【0050】 式(18)中、C1は  $\Delta T \cdot t_0^{1/2} \cdot Nu \cdot \lambda_g \cdot L^3$  である。

【0051】 また、熱応力パラメータを、固体内温度差パラメータと、熱膨張係数 $\alpha$ 、ヤング率Eとの積とし☆

$$(\text{熱応力パラメータ}) = (\text{固体内温度差パラメータ}) \cdot \alpha \cdot E \dots (19)$$

【0053】 このようにして導いた熱応力パラメータは材料物性、セル構造の関数となっており、その材料物性、セル構造を採用した場合に想定される推定発生熱応力に相当する。実際の材料強度がその熱応力パラメータ値以上であれば、破壊が生じないと考えられる。 ◆40

$$(\text{材料の強度}) / E \geq (\text{熱応力パラメータ}) / E \dots (20)$$

【0056】 ここで、C1を決定するための代表時間 $t_0$ 及び、代表長さLについては、純粋に理論的な選択を行なうことは不可能であり、試作実験結果との対比による試行錯誤の結果、 $\lambda_g = 0.061 \text{ W/mK}$ 、 $Nu = 3.77$ を想定し、 $L = 0.04 \text{ m}$ 、 $t_0 = 5 \text{ s}$ 、 $c$ 、 $\Delta T = 500 \text{ K}$ を選択して得られる $C1 = 1.61 \times 10^{-2}$ を採用することにより、本発明で想定する使用条件、材料、構造の広範囲において、前記式(20)すなわち前記式(11)の成否と熱応力破壊発生とに良い

\*式(13)、 $F_0$ (フーリエ数)は下記式(14)でそれぞれ示される。

【0038】

【数13】  $Bi = (h \cdot l) / \lambda \dots (13)$

【0039】

【数14】

$$F_0 = (\lambda \cdot t_0) / (\rho \cdot c \cdot l^2) \dots (14)$$

【0040】 式(13)及び式(14)中、hは熱伝達係数(固体とガスの間)、lは代表長さ、 $\lambda$ は熱伝導率(固体)、 $\rho$ は密度(固体)、cは単位体積当たり熱容量(固体)、 $t_0$ は代表時間をそれぞれ示す。

【0041】 温度勾配の程度は、ガス、固体間の代表温度差 $\Delta T$ と前記式(12)との積に比例し、これに前記式(13)、(14)を代入すると、下記式(15)が得られる。

【0042】

【数15】

※7、 $H_0$ は流路水力直径、 $\lambda_g$ はガスの熱伝導率をそれぞれ示す。

【0046】 式(16)を代入することによって、前記式(15)は下記式(17)に書き換えられる。

【0047】

【数17】

★式(18)で表した。

【0049】

【数18】

☆下記式(19)で定義した。

【0052】

【数19】

◆【0054】 これは、下記式(20)、すなわち前記式(11)と等価である。

【0055】

【数20】

相関があることを見出した。

【0057】 また、本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体は、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁(リブ)と、このセルの複合体を囲繞して保持するハニカム外壁とから構成され、セル隔壁上に担持される触媒層又はセル隔壁中に含有される触媒によってセル内を貫流する排ガスを浄化する排ガス浄化用ハニカム構造体であって、排ガスを浄化する際にセル隔壁及びハニカム外壁に加えられる熱応力を緩和するための熱応

力緩和手段を備えてなることを特徴とする（以下、「第2の発明」ということがある）。

【0058】 以下、第2の発明に用いられる熱応力緩和手段の具体例について説明する。

【0059】 第2の発明の排ガス浄化用ハニカム構造体10に用いられる熱応力緩和手段の第1の例としては、図2（a）～（d）に示すように、ハニカム外壁3の表面から中心軸（図示せず）の方向に向かって形成した、ハニカム外壁3の表面で少なくともその一部が開口した、一以上のスリット4を備えるように構成してなるものを挙げることができる。また、スリットは、図2（a）～（d）のように排ガスの貫流方向（中心軸方向）に形成すること以外に、特に図示しないが、排ガスの貫流方向（中心軸方向）に対して垂直な方向に形成してもよい。さらに、構造体としての強度に差し支えない範囲で、両方向に形成することも可能である。

【0060】 上記の熱応力緩和手段を用いた排ガス浄化用ハニカム構造体10においては、スリット4が少なくとも一つの端面5において、少なくとも端面エッジ部6に形成されていることが好ましい。

【0061】 この場合、端面エッジ部6に形成されたスリット4の、ハニカム外壁3の表面で開口した部分の排ガスの貫流方向（中心軸方向、すなわち図2（a）におけるX方向）に平行な方向の長さは、排ガス浄化用ハニカム構造体10の全長の10%以上であることが好ましく、かつ端面5で開口した長さは、排ガス浄化用ハニカム構造体10の直径の10%以上であることが好ましい。

【0062】 また、温度の不均一が排ガス浄化用ハニカム構造体10の全体（全長）に及ぶような使用環境においては、スリット4を、ハニカム外壁3の表面の排気ガスの貫流方向（中心軸方向、すなわちX方向）全長にわたって開口させるように形成することが好ましい。

【0063】 図2（a）に示す排ガス浄化用ハニカム構造体10は、スリット4を端面5のエッジ部6において、径方向の深さを変えて三角形形状となるように4本形成し、図2（b）に示す排ガス浄化用ハニカム構造体10は、スリット4を径方向の深さを変えずに長方形形状となるように4本形成し、図2（c）に示す排ガス浄化用ハニカム構造体10は、スリット4をハニカム外壁3の表面の排気ガスの貫流方向（中心軸方向、すなわちX方向）に沿った全長にわたって開口させ、かつスリット4の径方向の深さを変えて三角形形状となるように4本形成し、図2（d）に示す排ガス浄化用ハニカム構造体10は、スリット4をハニカム外壁3の表面の排気ガスの貫流方向（中心軸方向、すなわちX方向）に沿った全長にわたって開口させ、かつスリット4の径方向の深さを変えずに四角形状となるように4本形成している。

【0064】 図2（a）～（d）に示すようにスリット4を形成することにより、排ガス浄化用ハニカム構造

体10において、局所的な高温又は低温のような温度分布の不均一が生じた場合であっても、ハニカム構造体の各部が互いに拘束されずに自由に変形することができ、熱応力が低減され、熱衝撃によるクラックの発生を極力防止することができる。

【0065】 図3（a）は、図2（c）と同様に、スリット4をハニカム外壁3の表面の排気ガスの貫流方向（中心軸方向、すなわちX方向）に沿った全長にわたって開口させ、かつスリット4の径方向の深さを変えて三角形形状となるように3本形成している。図3（b）は、図2（d）と同様に、スリット4をハニカム外壁3の表面の排気ガスの貫流方向（中心軸方向、すなわちX方向）に沿った全長にわたって開口させ、かつスリット4の径方向の深さを変えずに四角形状となるように3本形成している。これらの場合には、温度の不均一がハニカム構造体全体（全長）に及ぶような使用環境において特に有効である。

【0066】 図4（a）は、スリット4を、ハニカム外壁3の表面のうちの一つの端面5aにおいて、端面エッジ部6aの2点（A及びB）、並びに（C及びD）を連続的につなぐように開口させて形成した場合を示す。図3（b）は、スリット4を、ハニカム外壁3の表面のうちの二つの端面5b、5cにおいて、端面エッジ部6b、6cの2点（A及びB）、並びに（C及びD）等を連続的につなぐように開口させて形成した場合を示す。

【0067】 このように構成することによって、さらに排ガス浄化用ハニカム構造体10の端面5の近傍の変形の自由度が増し、熱応力の低減、熱衝撃によるクラックの発生を有効に防止することができる。この場合、スリット4の、ハニカム外壁3の表面で開口した部分の排ガスの貫流方向（中心軸方向、すなわちX方向）に平行な方向の長さは、排ガス浄化用ハニカム構造体10の全長の10%以上であることが好ましく、スリット4の端面5に開口した長さは排ガス浄化用ハニカム構造体10の直径の10%以上であることが好ましい。

【0068】 図5（a）～（d）に示すように、スリット4が相互に交差する部分において、スリット4を形成しない部分（連結部）7を排ガス浄化用ハニカム構造体10の中心部に位置するように形成し、連結部7をハニカム外壁3の表面、上端面5d及び下端面5eに開口させないように構成してもよい。

【0069】 このように構成することによって、極めて大きい温度の不均一が排ガス浄化用ハニカム構造体10の全体（全長）に及ぶような使用環境においても、熱衝撃によるクラック等の発生を有効に防止することができる。

【0070】 なお、図5（a）は、連結部7のスリットを含む平面で切断した断面形状が長方形の場合、図5（b）は、円形の場合、図5（c）は、レーストラック形状の場合、図5（d）は、菱形の場合をそれぞれ示

す。このような構成にすることによって、局部的に高温又は低温が散在するような温度の不均一が大きく、その不均一がハニカム構造体の全体にわたって分布するような場合においても、熱衝撃によるクラック等の発生を有効に防止することができる。

【0071】 一方、図6(a)～(d)は、それぞれ、連結部7の一部がハニカム外壁3の表面のうちの下端面5fに開口した場合を示している。

【0072】 図7及び図8は、それぞれ連結部7がハニカム外壁3の表面に開口しないように構成された別の

場合を示している。  
【0073】 図7は、図5(a)と同様に、連結部7のスリットを含む平面で切断した断面形状が長方形の場合を示す。この場合には、スリット4の数を図5(a)に示す場合より多く形成している。

【0074】 図8は、連結部7のスリット4を含む平面で切断した断面形状が円又は楕円形の場合を示している。

【0075】 スリット4には、充填材を充填することが好ましい。このような充填材としては、例えば、耐熱性を有するセラミックスファイバー、セラミックス粉、セメント等を挙げることができる。これらは、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。また、必要に応じて、有機バインダ、無機バインダ等を混合して用いてもよい。

【0076】 本発明のハニカム構造体においては、貫流方向（中心軸）に対して垂直な断面で切断したときに径方向のスリットの長さが最も長くなるようなセル断面において、その径方向のスリットの長さは、ハニカム外壁から中心軸までの距離（半径）の10%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましい。

【0077】 また、本発明のハニカム構造体において、スリットは、排ガスの貫流方向（中心軸方向、すなわちX方向）に垂直な断面において点対称に配置されていることが、全体の変形に偏りを生じにくく好ましいが、これに限定されることはない。例えば、図9(a)～(d)に示すようにスリット4を配置してもよい。

【0078】 スリット4は、図10(b)に示すように、セル隔壁2に平行でなくセル隔壁2を斜めに切断するように形成してもよいが、図10(a)に示すように、セル隔壁2に平行に形成する方が、スリット4先端の応力集中が小さいため、より好ましい。

【0079】 また、ハニカム構造体10のセル1の形状が3角の場合には、スリット4は、60°方向、または120°方向とするのが上記と同じ理由でより好ましい。

【0080】 スリット4の幅としては特に制限はないが、広すぎると充填材を充填する場合の充填工数、充填材量が増加し、また、ガス等流体の清浄化に使用できるセル数が減少するため、セル1個分の幅より狭いことが

好ましい。

【0081】 さらに、図11(a)、(b)に示すように、スリット4の先端部において、スリット4を分岐させた分岐部4aを設けるか（図11b）参照）、又は曲率を有する応力緩和部4bを設けること（図11(a)参照）が、熱応力の緩和の観点からより好ましい。

【0082】 なお、スリット4の形態としては、図12(a)に示すように、ハニカム構造体10のセル隔壁2を部分的に切断するようにしてもよいし、図12(b)に示すように、セル隔壁2を部分的に除去するようにしてもよい。

【0083】 また、第2の発明の排ガス浄化用ハニカム構造体10に用いられる熱応力緩和手段の第2の例としては、図13(a)～(d)に示すように、セルの複合体を、中心軸に対して平行な平面で二以上の第1のハニカムセグメント13に分割した構成を有する（ハニカム製造後に切断して分割してもよく、最初から各セグメントに相当する形のものを作製してもよい）とともに、必要に応じて接合層14によって接合するように構成してなるものであり、かつ第1のハニカムセグメント13の、排ガスの貫流方向（中心軸方向）の長さ（L1）とセルの複合体の端部側における直径（一辺）（偏りのある断面形状の場合には長径（長辺））（P1）とのアスペクト比 $[(L1)/(P1)]$ を、下記式(21)に示す関係を満たすように構成してなるものを挙げることができる。この場合、図14に示すように、第1のハニカムセグメント13の、排ガスの貫流方向（中心軸方向）の長さ（L1）と、直径（一辺）（P1）とのアスペクト比 $[(L1)/(P1)]$ が、下記式(21)に示す関係を満たすものであることが好ましい。

【0084】

【数21】

$$2 \leq [(L1)/(P1)] \leq 10 \quad \cdots (21)$$

【0085】 セグメント自体の強度・耐熱衝撃性の観点からは、アスペクト比 $[(L1)/(P1)]$ は、10以下とすることが好ましい。一方、2未満であると、セグメントを集合させた時に、全体としてのアスペクト比が径方向に著しく偏るため、上述の範囲とすることが好ましい。3 $\leq [(L1)/(P1)] \leq 6$ の範囲とすることがさらに好ましい。一体のハニカム構造体の中に複数の形状の第1のハニカムセグメントが共存する場合には、その全てが前記式(21)を満たすことが最も好ましいが、少なくとも、最も熱衝撃の大きい中心軸周りの（中心軸を含む、又は中心軸に接する）第1のハニカムセグメントは前記式(21)を満たすことが必要である。集合させるセグメント数は、24以下であることが好ましく、16以下であることが、集合体全体としての強度及び製造コストの点でさらに好ましい。

【0086】 以下、ハニカムセグメントの接合につい

てさらに具体的に説明する。

【0087】 図13(a)～(d)に示すように、本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体10は、各種分割パターンの第1のハニカムセグメント13に分割されることが好ましい。

【0088】 これらのハニカムセグメントを接合する場合、接合層14のヤング率を、第1のハニカムセグメント13のヤング率の20%以下にすることが好ましく、1%以下とすることがさらに好ましい。また、接合層14の材料強度を、第1のハニカムセグメント13の材料強度より小さくすることが好ましい。このように、接合層14と第1のハニカムセグメント13とのヤング率を特定することにより、使用時における熱応力の発生を小さく抑えて、熱衝撃によるクラックの発生を有効に防止し、耐久性に優れた構造体とすることができる。また、接合層14のヤング率が第1のハニカムセグメント13のヤング率の20%を超える場合であっても、接合層14の材料強度が第1のハニカムセグメント13の材料強度より小さい場合には、接合層14のみにクラックが生じ、第1のハニカムセグメント13には損傷を受けることがない。

【0089】 ここで、接合層14のヤング率、第1のハニカムセグメント13のヤング率とは、それぞれ材料自体のヤング率を意味し、材料固有の物性を示すものである。

【0090】 また、「接合層の材料強度が第1のハニカムセグメントの材料強度より小さい」ことの定義について、図15及び図16を用いて説明する。

【0091】 すなわち、図15に示すような、本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体から切り出したテストピース20を準備する。なお、テストピース20は径方向の長さが40mm以上で、その中央部に接合層14が位置するように切断する。

【0092】 第2の発明では、このテストピース20を、図16に示す4点曲げ試験(JIS R1601に準拠する)において、接合層14内部、又は接合層14と第1のハニカムセグメント13との界面で破壊する確率が50%以上であることを、上記の「接合層の材料強度がハニカムセグメントの材料強度より小さい」と定義する。

【0093】 また、接合層14に接する第1のハニカムセグメント13の表面の内少なくとも30%以上の面積を占める部分の平均的な表面粗さ(Ra)は、0.4ミクロンを超えることが好ましく、0.8ミクロン以上がさらに好ましい。このように構成することにより、2個以上の第1のハニカムセグメント13間の接合がより強固になり、使用時における剥離を有効に防止することができる。また、セグメント同士を接合しない場合にも、相互のずれを防止することができる。

【0094】 また、第2の発明の排ガス浄化用ハニカ

ム構造体10を構成する全ての第1のハニカムセグメント13の総熱容量に対する、排ガス浄化用ハニカム構造体10内の全ての接合層14の総熱容量の比率は、30%以下であることが好ましく、15%以下であることがさらに好ましい。

【0095】 このように構成することにより、昇温にかかる時間を許容範囲内に小さく抑え、触媒成分を早期活性化させることができる。

【0096】 また、径方向に切断した断面における第1のハニカムセグメント13の断面形状の角部は、曲率半径0.2mm以上に丸められているか、又は0.3mm以上の面取りがされていることが、使用時における熱応力の発生を小さくし、クラックの発生を防止して耐久性を付与することができるために好ましい。

【0097】 また、径方向に切断した断面における排気ガス浄化用ハニカム構造体の断面積( $S_n$ )に占める接合層14の総断面積( $S_s$ )の比率( $S_s/S_n$ )が17%以下であることが流体の圧力損失低減の観点から好ましく、8%以下であることがさらに好ましい。

【0098】 また、第2の発明においては、排気ガス浄化用ハニカム構造体10の径方向に切断した断面におけるセルの複合体の隔壁断面積の総和( $S_c$ )に対する接合層断面積の総和( $S_s$ )の比率( $S_s/S_c$ )が50%以下であることが流体の圧力損失低減の観点から好ましく、24%以下であることがさらに好ましい。

【0099】 さらに、排気ガス浄化用ハニカム構造体の径方向に切断した排気ガス浄化用ハニカム構造体の断面内において、セルの複合体の断面積に対する接合層の断面積の比率が中央部で大きく、ハニカム外壁側で小さくなっていることが好ましい。このような構成にすることによって、中央部に集中する排気ガス流を、外壁近傍に適度に分散させることができる。その結果、中央部とハニカム外壁側の温度差を低減することができ、排気ガス浄化用ハニカム構造体における熱応力を低減することができる。

【0100】 排気ガス浄化用ハニカム構造体の、排ガスの貫流方向に垂直な面で径方向に切断した断面の形状(ハニカム外壁の断面形状)は、円、楕円、レーストラック等のいずれであってもよい。

【0101】 ここで、第1のハニカムセグメント間を接合する接合層の材料としては、例えば、耐熱性を有するセラミックスファイバー、セラミックス粉、セメント等を挙げることができる。これらは1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。また、必要に応じて有機バインダ、無機バインダ等を混合して用いてもよい。

【0102】 ハニカムセグメントの強度が十分に高い場合には、必要に応じてセラミックスファイバー、セラミックス粉、マット等を介して集合させ、周囲から圧力をかけてキャニングする、又は少なくとも排ガス出口側



に押さえを配して留める等して接合を省略することもできる。

【0103】 また、第2の発明の排ガス浄化用ハニカム構造体10に用いられる熱応力緩和手段の第3の例としては、図17に示すように、セル1の複合体を、中心軸に対して垂直な平面で二以上の第2のハニカムセグメント15に分割して多段形状に構成してなるものであり（図17においては、排ガスの貫流方向（中心軸方向）の長さが、（L2）、（L2'）及び（L2''）の3段形状の例を示す）、かつ第2のハニカムセグメント15の、セル1の複合体の端部側における直径（一辺）（偏りのある断面形状の場合には長径（長辺））（P2）と排ガスの貫流方向（中心軸方向）の長さ（L2）とのアスペクト比 $[(P2)/(L2)]$ を、下記式（22）に示す関係を満たすように構成してなるものを挙げることができる。なお、第2のハニカムセグメント15のL2が、L2'、L2''の場合も同様である。

【0104】

【数22】

$$0.5 \leq [(P2)/(L2)] \leq 5 \quad \dots (22)$$

【0105】 多段に配された第2のハニカムセグメントの中で、少なくとも一つの第2のハニカムセグメントが前記式（22）を満たす場合には、本願発明の効果が得られるが、少なくとも、最も熱衝撃の大きい最上流側に配された第2のハニカムセグメントが前記式（22）を満たすことが好ましく、さらに、第2のハニカムセグメントの全てが前記式（22）を満たすことが最も好ましい。

【0106】 第2のハニカムセグメント15自体の強度・耐熱衝撃性の観点からは、アスペクト比 $[(P2)/(L2)]$ は、5以下とすることが好ましいが、0.5未満であると、第2のハニカムセグメント15を集合させた時に、全体としてのアスペクト比が排ガスの貫流方向に著しく偏り圧力損失が増大するため、上記の範囲とすることが好ましく、 $1.0 \leq [(P2)/(L2)] \leq 3$ の範囲とすることがさらに好ましい。また、段数については、同じく圧力損失の観点から、5段以下とすることが好ましく、3段以下であればさらに好ましい。このように構成することにより、熱応力を低減することができるとともに、分割された第2のハニカムセグメント15は、互いに端面同士が接するように、又はある程度の距離を介して、又は別の缶体内に、等の種々の配設の仕方を自在に採用することができ、また、接合を不要とすることができる。

【0107】 また、第2の発明の排ガス浄化用ハニカム構造体10に用いられる熱応力緩和手段の第4の例としては、図18に示すように、セル1の複合体を構成するセル隔壁2の、排ガスの貫流方向（中心軸方向）に配設した一以上の切り欠き部16を備えるように構成してなるものを挙げることができる。

【0108】 このような切り欠き部16の配設例を図18～図23に示す。

【0109】 第2の発明のハニカム構造体における切り欠き部16は、ハニカム外壁3から径方向にハニカム構造体を切断して配設した前述の外部に開口するスリットとは異なるものであり、セルの排ガスの貫流方向（中心軸方向）の所定部分を切り欠いて実質的に均一に配設されるものである。

【0110】 切り欠き部16の配設箇所は、断面で見した場合、互いに離れていてもよく、複数セル連続していてもよい。この切り欠き部16が、熱応力を緩和する。前述のスリットの場合とは異なり、切り欠き部16は必ずしもハニカム外壁に開口している必要はない。基本的には、同方向の連続を避けるように配設することが好ましいが、敢えて同方向に連続して設ける場合には、連続数は10セル以下とすることが好ましい。同方向に10セルを超えて連続すると、ハニカム構造体全体としての強度が著しく低下することがある。また、連続でなくとも、選択的に同方向に配設すると、熱応力開放方向が偏ることがある。

【0111】 強度の観点からは、切り欠き部16数を総セル壁数（交点から次の交点までを1枚と数える）の40%以下に抑えることが好ましい。また、切り欠き部16の排ガスの貫流方向深さについては、基本的には、少なくともある断面で不連続となっていればよいが、実使用において熱衝撃の大きい（排ガスの貫流方向（中心軸方向））入口側に露出していることが好ましく、セルの排ガスの貫流方向（中心軸方向）の全体に耐熱衝撃性が要求される場合は、図20に示すように、セルの排ガスの貫流方向の全長にわたっていることが好ましい。

【0112】 切り欠き部16の幅は、セル隔壁の厚さ、セルピッチ（リブの間隔）の如何に関係なく、10 $\mu$ m以上で、1セルの幅以下であることが好ましい。10 $\mu$ m未満であると、熱応力緩和効果が不十分となることがあり、1セル分を超えると、ハニカム構造体全体として著しい強度低下に至ることがある。

【0113】 径方向や排ガスの貫流方向に切り欠き部16密度を変化させて配設してもよい。変化させるにあたっては、1個体のままでもよく、前述の分割方式を活用してもよい。変化のさせ方としては、例えば、実使用において熱衝撃の大きい径方向の中央部や排ガスの貫流方向入口側に集中して切り欠き部16を形成することを好適例として挙げることができる。

【0114】 また、第2の発明の排ガス浄化用ハニカム構造体10に用いられる熱応力緩和手段の第5の例としては、セルの複合体を構成するセルの断面形状を、三角形以上の多角形状に構成してなるものを挙げることができる。

【0115】 中でも、角数が多い多角形状が熱応力が低減されることから好ましい。具体的には、4角形以上

であることが好ましく、六角形がさらに好ましい。同じ理由で、4角形の中でも、正方形より長方形の方が好ましい。また、径方向や排ガスの流れ方向（多段式の場合にのみ可能）にセル形状を変化させてもよい。径方向に変化させるにあたっては、1個体のままでも可能であるが、前述の分割方式を活用してもよい。変化のさせ方としては、例えば、実使用において熱衝撃の大きい径方向中央部や排ガスの流れ方向入口側を集中して多角化することが好ましい。

【0116】 第2の発明においては、実使用における熱衝撃の大きさの分布を考慮して、径方向及び／又は排ガスの流れ方向（多段式の場合にのみ可能）にセル隔壁の厚さを変化させることが好ましい。径方向に変化させるにあたっては、1個体のままでも可能であるが、上述の分割方式を活用することもできる。ここで、セル隔壁の厚さの変化のさせ方としては、一般的に昇温・冷却速度が速い、径方向中央部や排ガス流れ方向入口近傍を厚くすることが、熱衝撃によるクラックの防止に有効である。

【0117】 具体的には、第2の発明の排ガス浄化用ハニカム構造体10に用いられる熱応力緩和手段の第6の例として、中心軸から半径（一辺の半分）の少なくとも10%以内の領域に存在するセルの隔壁厚さ（ $T_{10}$ ）を、基本セル隔壁厚さ（ $T_c$ ）との間に下記式（23）に示す関係を満たすように構成してなるものを挙げることができる。

【0118】

【数23】  $1.2 \leq T_{10}/T_c \dots (23)$

【0119】 また、径方向中央部や排ガス流れ方向（中心軸方向）入口近傍のセル隔壁を厚くすることは、その部分の昇温・冷却速度を緩めるのみならず、外周部や出口近傍との温度差を小さくすることにもなり、二重に熱衝撃を緩和することができる。

【0120】 図24に示すように、第2の発明の排ガス浄化用ハニカム構造体において、中心軸に対して垂直の面で切断した断面内にセル隔壁2の厚さの異なる領域が共存する場合には、境界部分のセル隔壁2の厚さを、それぞれのセル隔壁2の断面が、逆台形状（図24（a））、糸巻き状（図24（b））、又は長形状（図24（c））で、リブ厚が厚い領域から薄い領域に向かって順次薄くなるように変化させることが好ましい。このように構成することによって、圧力損失や耐熱衝撃性比の向上を図ることができる。

【0121】 また、第2の発明の排ガス浄化用ハニカム構造体10に用いられる熱応力緩和手段の第7の例として、図25に示すように、セルの複合体全体の、排ガスの貫流方向（中心軸方向）の長さ（ $L3$ ）と、直径（一辺）（偏りのある断面形状の場合には長径（長辺））（ $P3$ ）とのアスペクト比  $[(L3)/(P3)]$  を、下記式（24）に示す関係を満たすように構

成してなるものを挙げることができる。このように構成することによって、強度、耐熱衝撃性を向上させることができる。図25においては、構造体が、第1のハニカムセグメント13に分割された接合層14を有するものの場合を示す。

【0122】

【数24】

$0.5 \leq [(L3)/(P3)] \leq 2 \dots (24)$

【0123】 第2の発明の排ガス浄化用ハニカム構造体は、その重量が、1500g以下であるもので、その体積が、1500cm<sup>3</sup>以下であるものが好ましい。

【0124】 ハニカム構造体1個の重量（1個体の場合はその重量、分割型の場合には1セグメントの重量）は、その材質（熱膨張率、比重）や気孔率にもよるが、耐熱衝撃性の観点から、少なくとも1500g以下であることが好ましい。1500gを超えると、実使用の際、通常運転モードの比較的緩い熱衝撃にても、クラックの発生、割れ等、損傷することがある。さらに好ましくは1200g以下であり、1000g以下であれば、急峻な温度変化による厳しい熱衝撃にも耐えることができるため特に好ましい。

【0125】 ハニカム構造体1個の体積（1個体の場合はその体積、分割型の場合には1セグメントの体積）は、耐熱衝撃性の観点から、少なくとも1500cm<sup>3</sup>以下であることが好ましい。1500cm<sup>3</sup>を超えると、実使用の際、通常運転モードの比較的緩い熱衝撃にても、損傷することがある。さらに好ましくは1000cm<sup>3</sup>以下であり、800cm<sup>3</sup>以下であれば、急峻な温度変化による厳しい熱衝撃にも耐えることができるため特に好ましい。

【0126】 第2の発明においては、上述の種々の方策を任意に組み合わせて適用することにより、より一層熱応力緩和効果を高めた排ガス浄化用ハニカム構造体とすることができる。

【0127】 第1の発明及び第2の発明のハニカム構造体のセル隔壁の主要構成材料としては、ハニカム構造体をNO<sub>x</sub>吸蔵触媒用担体として用いる場合、耐アルカリ性に優れ、かつ自動車の排気ガスに適用し得る強度・耐熱性を併せもつ材質を主成分とすることが好ましい。具体的には、アルミナ（アルミナの中では、 $\alpha$ -アルミナが最も耐アルカリ性が高いという点で好ましい）、ジルコニア、チタニア、ゼオライト、SiC、SiN、ムライト、リチウムアルミニウムシリケート（LAS）、リン酸チタン、ペロブスカイト、スピネル、シャモット、無配向コーゼライト（結晶が配向していないコーゼライトを意味する。この無配向コーゼライトは結晶が配向していないため、従来より自動車排気ガス触媒用担体に汎用されている配向コーゼライトに比較して熱膨張率が高い）及びこれらの混合物・複合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するものであるこ

とが好ましい。特に、アルミナ、SiC、SiN、ムライト、無配向コージェライト等が耐アルカリ特性上好適に用いられるが、中でも酸化物系は、コストの点でも好ましい材料である。セル隔壁がこれ等を主要構成材料として含有するものであることが好ましいが、さらに、ハニカム外壁も、セル隔壁と同じ材料で構成されることが好ましい。

【0128】 ハニカム構造体の材質が、高熱膨張率を必要とする自動車の排気ガスに用いられる場合で、排ガスの貫流方向に対して垂直な方向の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上の場合に、本発明のハニカム構造体は、有効にその効果を発揮する。特に、 $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上の高熱膨張材料になると、排ガス温度変化の大きいマニホールド直下搭載の場合には本発明が必須となり、更に、 $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上になると排ガス温度変化が比較的小さい床下搭載の場合でさえ本発明が必要となる。逆に、 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 未満の低熱膨張材料にも、本願発明を適用することはできるが、元々材料として熱膨張率が低い（耐熱衝撃性が高い）ため、得られる耐熱衝撃性向上効果は小さい。

【0129】 また、第1の発明及び第2の発明に用いられるハニカム外壁の断面形状としては、設置する排気系の内形状に適した形状であれば特に制限はないが、例えば、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形又は左右非対称な異形状を挙げることができる。中でも、円、楕円、長円が好ましい。

【0130】 第1の発明及び第2の発明のハニカム構造体のセル構造としては、セル密度が、通常6~1500cps（1平方インチ当たりのセル数）で、300~1200cpsが好ましく、400~900cpsがさらに好ましい。本発明のハニカム構造体は自動車の排ガス用途に用いる場合、1200cpsを超えると圧力損失が顕著となることがある一方、300cps未満であると限られた搭載スペース内で高GSAを得ることができなくなって、排ガスとの接触効率が不足することがある。

【0131】 また、隔壁の厚さが、通常20~2000 $\mu\text{m}$ で、2~10mil（1000分の1インチ）が好ましく、2.5~8milがさらに好ましい。第1の発明及び第2の発明のハニカム構造体は自動車の排ガス用途に用いる場合、10milを超えると圧力損失及び暖気特性低下が顕著となることがある一方、2mil未満であると強度が不足することがある。さらに、20 $\mu\text{m}$ 未満であると、著しい強度不足により、耐熱衝撃性が低下することがある。

【0132】 また、本発明は、第1の発明と第2の発明とを組み合わせたものであってもよい。すなわち、第1の発明に、前述の熱応力緩和手段（第1の例~第7の例）を備えさせてなるものであってもよい。このように構成することによって、第1の発明及び第2の発明によ

る効果を併せて発揮させることができる。

【0133】 本発明の排ガス浄化用触媒体は、上述の排ガス浄化用ハニカム構造体の、セル隔壁上に触媒層が担持されてなる又はセル隔壁中に触媒が含有されてなることを特徴とする。

【0134】 例えば、触媒層又は触媒がアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有するNO<sub>x</sub>吸蔵触媒体等に、好適に用いられる。特に、K、Na、Li、Caを合計5g/L（ハニカム体積当たり）以上含有するNO<sub>x</sub>吸蔵触媒体に好適に用いられる。

【0135】 この場合、排ガス浄化用ハニカム構造体のセル隔壁の主要構成材料としては、例えば、アルミナ、ジルコニア、チタニア、ゼオライト、SiC、SiN、ムライト、リチウムアルミニウムシリケート（LAS）、リン酸チタン、ペロブスカイト、スピネル、シャモット、無配向コージェライト及びこれらの混合物・複合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものを挙げることができる。

【0136】 中でも、アルミナ、SiC、ムライト、無配向コージェライト及びこれらの混合物・複合物などが、耐アルカリ性がより高く、好適に用いられる。

【0137】 本発明の排ガス浄化用触媒体の応用例としては、例えば、触媒層又は触媒がアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有するものである場合、より確実に担体とアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属との反応を抑える目的で、排ガス浄化用ハニカム構造体のセル隔壁の主要構成材料よりもアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と優先的に反応する物質（以下、「アンカー物質」ということがある）をセル隔壁上及び／又はセル隔壁中に有するものを挙げることができる。

【0138】 アンカー物質としては、例えば、B、Al、Si、P、S、Cl、Ti、V、Cr、Mn、Ga、Ge、As、Se、Br、Zr、Mo、Sn、Sb、I及びWよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する物質を挙げることができる。

【0139】 具体的には、触媒成分として用いるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と反応しやすく、ハニカム構造体の主要構成材料よりもこれらと優先的に反応する物質を、予め共存させておくことが好ましい。このようにしておくことにより、触媒体が使用中に高温に晒されても、触媒層中のアルカリ金属やアルカリ土類金属は優先的にアンカー物質と反応し、ハニカム構造体（担体）との反応が抑えられるため、結果的に担体の劣化をより確実に抑止することができる。例えば、担体に触媒を担持する前に、予めアンカー物質を含浸又はコーティング等の手法によって担持しておき、その後触媒を担持することにより、担体と触媒層との間にアンカー物質を介在させることができ、最も効果的に担体と触媒層中のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属との反応を抑止することができる。

【0140】 また、本発明の排ガス浄化用ハニカム触媒体の他の例としては、触媒層又は触媒が、SCR (Selective Catalytic Reduction) 反応の主触媒及び助触媒又はそのいずれかの作用を有するSCR触媒材料である、ディーゼル排ガス浄化用の触媒体を挙げることができる。

【0141】 この場合、SCR触媒材料としては、例えば、貴金属；V、VI、VII、VIII族遷移金属； $\text{CeO}_2$ 又は $\text{La}_2\text{O}_3$ 等の希土類酸化物；これらの二種以上の複合酸化物又はこれらの少なくとも一種とZrとの複合酸化物；Na、K等のアルカリ金属酸化物；及びBa、Sr等のアルカリ土類酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものを挙げることができる。

【0142】 本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体のセル隔壁の主要構成材料としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、ゼオライト、SiC、SiN、ムライト、リチウムアルミニウムシリケート (LAS)、リン酸チタン、ペロブスカイト、スピネル、シャモット、無配向コーージェライト及びこれらの混合物・複合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものを挙げることができる。中でも酸化物系は、コストの点でも好ましい材料である。

【0143】 さらに、本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体のセル隔壁の主要構成材料は、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、ゼオライト、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及びこれらの二種以上の複合酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものであることが、好ましい。

【0144】 さらに、ハニカム外壁も、セル隔壁と同じ材料で構成されることが好ましい。

【0145】 排ガス中成分に $\text{SO}_2$ が存在する場合、担体の硫酸塩化を防ぐ目的で $\text{TiO}_2$ が好ましいが、 $\text{SO}_2$ が低濃度 (50 PPM以下) の場合は特に制限はない。

【0146】  $\text{TiO}_2$ は、通常、アナターゼ (Anatase) 型が用いられる。ルチル型は比表面積が小さく、触媒活性への寄与が期待できない。

【0147】 ゼオライトとしてはX型、Y型、ZSM-5型、 $\beta$ 型等のものをを用いることができるが、耐熱性の観点から、アルカリ成分の含有量は極力押さえることが重要である。耐熱性の観点から $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を25以上とすることが好ましい。また、 $\text{AlPO}$ や $\text{SAPPO}$ 、メタロシリケート、層状化合物も好適に用いることができる。前述の触媒活性成分をイオン交換担持したのも、好適に用いられる。

【0148】 ソリッドタイプの場合には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ としては、ガンマ型、イータ型等アルファ型以外の高表面積のものが好ましい。

【0149】 ハニカム構造体 (担体) の比表面積は、 $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いることができるが、

担体の強度や耐熱性を考慮すると、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましい。

【0150】 貴金属の種類としては、例えば、Pt、PdやRh等の成分を挙げることができる。貴金属としての含有量は $0.17 \sim 7.07 \text{ g/L}$  (ハニカム体積当り) 用いることが好ましい。

【0151】 卑金属としては、V、VI、VII、VIII族の遷移金属を挙げることができる。

【0152】 本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体に用いられる触媒組成の好ましい例としては、Pt等貴金属担持 $\text{TiO}_2$ 又は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Pt等貴金属担持ゼオライト、CuやFe、Ag等担持ゼオライト、CuCr系等非金属担持 $\text{TiO}_2$ 又は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、V-W担持 $\text{TiO}_2$ 等を挙げることができる。しかしながら、V-W-TiO<sub>2</sub>系の触媒は、耐 $\text{SO}_x$ 性に優れる反面、損耗や毒性のVが高温で揮発しやすいので、ディーゼル車輻用には使い難いことがある。さらに、助触媒として、 $\text{CeO}_2$ や $\text{La}_2\text{O}_3$ 等の希土類酸化物、及びこれらの複合酸化物、さらに、Zr等との複合酸化物を用いることができる。別の助触媒として、NaやK等のアルカリ金属酸化物、Ba、Sr等のアルカリ土類酸化物も好適に用いることができる。

【0153】 また、尿素等を含むSCRに用いるためには、各セル隔壁が、貴金属又は遷移金属を担持または含有してなるものであることが好ましい。貴金属は、ディーゼル燃料中の $\text{SO}_x$ 濃度が低い (例えば、50 PPM以下) 場合に高い活性を示す。

【0154】 本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の製造法としては、担体は $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、ゼオライト等の担体酸化物をハニカム担体に成形して、触媒活性成分や助触媒成分を担体に担持してよく、また別の方法で、担体と触媒及び助触媒とを一緒に混ぜ込んだ酸化物をハニカム担体に成形してもよい。

【0155】 ディーゼル排ガス浄化用には、 $\text{NO}_x$ 還元剤として尿素を車載するケースが多く、この場合、尿素を加水分解して $\text{NH}_3$ を発生するハニカム触媒やSCR触媒の後流側に配置する $\text{NH}_3$ スリップ分解触媒に本発明を適用してもよい。

【0156】 なお、SCR触媒用に用いられるハニカム構造体のセル形状としては、例えば、1インチ平方当り50～600セル (50～600 cpsi) のものを挙げることができる。SCR反応は、ハニカム触媒の幾何学的表面積に影響を受けるため、50セル未満であると、所望の反応活性を得ることができず、また600セルを超えると熱衝撃が弱く破壊しやすくなることがある。本発明におけるような格別な対応をしないハニカム構造体にあつては100～200セルが耐熱衝撃性の点から車載上限界であるが、本発明においては300セル以上のハニカム構造体が車載可能となり、従ってコンパクトな触媒装置を提供することができる。

【0157】 セル隔壁の厚さは、3～50ミル（mil）の広範な範囲で使用可能であるが、コンパクトで低圧損の反応装置を提供するためには、3～10ミルの範囲が好ましい。

【0158】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によっていかなる制限を受けるものではない。

【0159】 以下、第1の発明の実施例1～9及び比較例1～15として、表1に示すような互いに異なる材料特性を有する、チタニア及びアルミナの各3種（チタニアA、B、C、及びアルミナA、B、C）を材料に用いた構造体1～24を作製した。

【0160】実施例1

セル隔壁の材料として、アルミナB原料粉、水、バイン\*

\*ダーの混練原料を用い、押出成形してから焼成して、四角セル構造で、直径が40mm、長さが40mm、セル隔壁（リブ）厚さが4mil（0.102mm）、セル密度が600cpsi、セルピッチが1.037mmのハニカム構造体（構造体1）を作製した。アルミナBは、材料特性として、貫流方向に対して垂直な方向のハニカム熱膨張係数（ $\alpha$ ）： $8.40 \times 10^{-6}$  [1/K]、材料比熱（C）： $820$  [J/kgK]、材料密度（ $\rho$ ）： $1900$  [kg/m<sup>3</sup>]、材料熱伝導率（ $\lambda$ ）： $14$  [W/mK]、材料ヤング率（リブ1枚曲げ）（E）： $40 \times 10^3$  [MPa]、を有するものである。以上の材料特性及びセル構造データをまとめて表1に示す。

【0161】

【表1】

	材料	構造体No.	熱膨張率 B軸 $\alpha$ (1/K)	材料 比熱 (J/kgK)	材料 密度 $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	材料熱伝導 $\lambda$ (W/mK)	材料ヤング率 B軸 E (GPa)	セル密度 (cpsi)	リブ厚 (mil)
実施例1	アルミナ-B	1	8.40E-06	820	1900	14	40	600	4
実施例2	アルミナ-C	2	8.00E-06	820	1900	18	35	600	4
実施例3	チタニア-A	3	8.92E-06	800	2800	2.94	72	300	10
実施例4	アルミナ-A	4	8.40E-06	820	2700	20	95	300	10
実施例5	アルミナ-B	5	8.40E-06	820	1900	14	40	300	10
実施例6	アルミナ-C	6	8.00E-06	820	1900	18	35	300	10
実施例7	アルミナ-A	7	8.40E-06	820	2700	20	95	400	4
実施例8	アルミナ-B	8	8.40E-06	820	1900	14	40	400	4
実施例9	アルミナ-C	9	8.00E-06	820	1900	18	35	400	4
比較例1	チタニア-A	10	8.92E-06	800	2800	2.94	72	600	4
比較例2	チタニア-B	11	8.90E-06	800	1900	2.1	50	600	4
比較例3	チタニア-C	12	8.10E-06	800	2000	2.1	45	600	4
比較例4	アルミナ-A	13	8.40E-06	820	2700	20	95	600	4
比較例5	チタニア-A	14	8.92E-06	800	2800	2.94	72	900	2
比較例6	チタニア-B	15	8.90E-06	800	1900	2.1	50	900	2
比較例7	チタニア-C	16	8.10E-06	800	2000	2.1	45	900	2
比較例8	アルミナ-A	17	8.40E-06	820	2700	20	95	900	2
比較例9	アルミナ-B	18	8.40E-06	820	1900	14	40	900	2
比較例10	アルミナ-C	19	8.00E-06	820	1900	18	35	900	2
比較例11	チタニア-B	20	8.90E-06	800	1900	2.1	50	300	10
比較例12	チタニア-C	21	8.10E-06	800	2000	2.1	45	300	10
比較例13	チタニア-A	22	8.92E-06	800	2800	2.94	72	400	4
比較例14	チタニア-B	23	8.90E-06	800	1900	2.1	50	400	4
比較例15	チタニア-C	24	8.10E-06	800	2000	2.1	45	400	4

※1) B軸:貫流方向に垂直な方向

※2) 8.40E-06は $8.40 \times 10^{-6}$ を示す。

【0162】 表1に示すデータを用い、構造体1について前記式(11)の右辺の各変数を算出した結果、ハニカム体積当たり幾何学的表面積（GSA）は、 $3.440 \times 10^3$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]、ハニカムセル水力直径（H<sub>0</sub>）は、0.000935 [m]、セル熱容量（c）は、2※

※90347.6 [J/m<sup>3</sup>K]、ハニカムセル熱伝導率（ $\lambda_c$ ）は、1.371714 [W/mK]であった。計算式を下記式(25)～(29)に示す。

【0163】

【数25】

$$GSA [m^2/m^3] = 4 \times (\text{セルピッチ} [m] - \text{リブ厚} [m]) / (0.0254)^2 \times \text{セル密度} [cpsi] \quad \cdots (25)$$

【0164】

★ ★ 【数26】

$$H_0 [m] = \text{セルピッチ} [m] - \text{リブ厚} [m] \quad \cdots (26)$$

【0165】

☆ ☆ 【数27】

$$\rho_c [kg/m^3] = \text{材料密度} [kg/m^3] \times \{1 - (\text{セルピッチ} [m] - \text{リブ厚} [m])^2 / (\text{セルピッチ} [m])^2\} \quad \cdots (27)$$

【0166】

50 【数28】

セル熱容量  $[J/m^3 K] = \text{材料比熱 } [J/kg K] \times \text{ハニカム構造かさ密度 } [kg/m^3] \quad \dots (28)$

【0167】

\* \* 【数29】

ハニカムセル熱伝導率  $[W/mK] = \text{材料熱伝導率 } [W/mK] \times \text{リブ厚 } [m] / \text{セルピッチ } [m] \quad \dots (29)$

【0168】 なお、前述のように、C1を決定するため、代表時間 $t_0$ 及び、代表長さ $L$ については、 $\lambda_0 = 0.061 W/mK$ 、 $Nu = 3.77$ を想定し、 $L = 0.04 m$ 、 $t_0 = 5 sec$ 、 $\Delta T = 500 K$ を選択し得られる $C1 = 1.61 \times 10^{-2}$ を採用した。以上の※10

※前記式(11)の右辺の変数の計算結果をまとめて表2に示す。

【0169】

【表2】

	セルピッチ (m)	リブ厚 (m)	かさ密度 (kg/m <sup>3</sup> )	セル熱容量 c (J/m <sup>3</sup> K)	セル熱伝導 (W/mK)	水力直径 Hd (m)	GSA (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	式(11)右辺 材料強度/ヤング率 クリティカル
実施例1	0.001037	0.0001016	354.08244	290347.6	1.37171426	0.0009354	3.48E+03	8.00E-04
実施例2	0.001037	0.0001016	354.08244	290347.6	1.58767344	0.0009354	3.48E+03	7.12E-04
実施例3	0.0014665	0.000254	885.94845	708758.76	0.50922294	0.0012125	2.26E+03	4.46E-04
実施例4	0.0014665	0.000254	854.30744	700532.1	3.46410162	0.0012125	2.26E+03	1.62E-04
実施例5	0.0014665	0.000254	601.17931	492967.03	2.42487113	0.0012125	2.26E+03	2.31E-04
実施例6	0.0014665	0.000254	601.17931	492967.03	2.77128129	0.0012125	2.26E+03	2.06E-04
実施例7	0.00127	0.0001016	414.72	340070.4	1.6	0.0011684	2.90E+03	4.56E-04
実施例8	0.00127	0.0001016	291.84	239308.8	1.12	0.0011684	2.90E+03	6.50E-04
実施例9	0.00127	0.0001016	291.84	239308.8	1.28	0.0011684	2.90E+03	5.79E-04
比較例1	0.001037	0.0001016	521.8057	417444.56	0.28805999	0.0009354	3.48E+03	1.55E-03
比較例2	0.001037	0.0001016	354.08244	283265.95	0.20575714	0.0009354	3.48E+03	2.21E-03
比較例3	0.001037	0.0001016	372.71836	298174.69	0.20575714	0.0009354	3.48E+03	1.96E-03
比較例4	0.001037	0.0001016	503.16978	412599.22	1.95959179	0.0009354	3.48E+03	5.61E-04
比較例5	0.0008467	0.0000508	325.92	260736	0.1784	0.0007959	4.44E+03	3.75E-03
比較例6	0.0008467	0.0000508	221.16	176928	0.126	0.0007959	4.44E+03	5.37E-03
比較例7	0.0008467	0.0000508	232.8	186240	0.126	0.0007959	4.44E+03	4.76E-03
比較例8	0.0008467	0.0000508	314.28	257708.6	1.2	0.0007959	4.44E+03	1.36E-03
比較例9	0.0008467	0.0000508	221.16	181351.2	0.84	0.0007959	4.44E+03	1.94E-03
比較例10	0.0008467	0.0000508	221.16	181351.2	0.96	0.0007959	4.44E+03	1.73E-03
比較例11	0.0014665	0.000254	601.17931	480943.45	0.36373087	0.0012125	2.26E+03	6.39E-04
比較例12	0.0014665	0.000254	632.82032	506256.26	0.36373087	0.0012125	2.26E+03	5.67E-04
比較例13	0.00127	0.0001016	430.08	344064	0.2352	0.0011684	2.90E+03	1.26E-03
比較例14	0.00127	0.0001016	291.84	233472	0.168	0.0011684	2.90E+03	1.80E-03
比較例15	0.00127	0.0001016	307.2	245760	0.168	0.0011684	2.90E+03	1.60E-03

※ 3.48E+03は $3.48 \times 10^3$ を示す。

【0170】 さらに、表2の数値を用いて前記式(11)の右辺を計算した結果、右辺： $8.00 \times 10^{-4}$ が得られた。一方、作製した構造体1からリブ1枚を切り出して実測した材料の強度は、 $35 [MPa]$ であったので、これを材料ヤング率(リブ1枚曲げ)で割って、左辺： $8.75 \times 10^{-4}$ を得た。従って、この構造体1は、前記式(11)を満たすことがわかる。以上の結果をまとめて表3に示す。なお、表3においては、構造体が前記式(11)を満たす場合には○、満たさない場合には×として示した。

【0171】 また、得られた構造体1の耐熱性の評価のため、下記的气体バーナーを用いた熱サイクル試験を行った。すなわち、構造体1から、直径が40mmで、長さが40mmのサンプルを切り出し、ガスバーナーによる熱風と冷風を三方弁で切り替えながら、サンプルに交互に通じ、加熱(サンプルの入口側のガス温度900℃で10分間)と冷却(サンプルの入口側のガス温度200℃で10分間)を10サイクル繰り返した後に、サ

ンプルのクラックや割れの発生の有無を目視により観察した。この結果を表3に示す。なお、表3においては、構造体にクラックや割れの発生が認められなかった場合には○、認められた場合には×として示した。

【0172】 実施例2～9、及び比較例1～15

セル隔壁の材料及びセル構造を表1に示すものに変えたこと以外は実施例1と同様にして、構造体2～24を作製した。得られた構造体2～24の、表1に示すデータを用い構造体2～24について前記式(11)の右辺の各変数の算出結果を表2に示す。さらに、表2の数値を用いて前記式(11)の右辺を計算した結果、材料強度の実測値、材料強度の実測値を材料ヤング率(リブ1枚曲げ)で割った左辺の値、左辺の値が前記式(11)を満たすか否か及びガスバーナーの熱サイクル試験におけるサンプルのクラックや割れの発生の有無の観察結果をまとめて表3に示す。

【0173】

【表3】

	材料強度 (実測) (Mpa)	式(11)左辺 材料強度/ヤング率 (実測)	式(11)右辺 材料強度/ヤング率 クリティカル	式(11)を 満たすか否か	ガスバーナを用いた 熱サイクル試験 (クラックや割れの 発生の有無)
実施例1	35	0.000875	8.00E-04	○	○
実施例2	42	0.0012	7.12E-04	○	○
実施例3	35	0.000486111	4.48E-04	○	○
実施例4	50	0.000526316	1.62E-04	○	○
実施例5	35	0.000875	2.31E-04	○	○
実施例6	42	0.0012	2.08E-04	○	○
実施例7	50	0.000526316	4.58E-04	○	○
実施例8	35	0.000875	6.50E-04	○	○
実施例9	42	0.0012	5.79E-04	○	○
比較例1	35	0.000486111	1.55E-03	×	×
比較例2	25	0.0005	2.21E-03	×	×
比較例3	20	0.000444444	1.96E-03	×	×
比較例4	50	0.000526316	5.61E-04	×	×
比較例5	35	0.000486111	3.75E-03	×	×
比較例6	25	0.0005	5.37E-03	×	×
比較例7	20	0.000444444	4.76E-03	×	×
比較例8	50	0.000526316	1.38E-03	×	×
比較例9	35	0.000875	1.94E-03	×	×
比較例10	42	0.0012	1.73E-03	×	×
比較例11	25	0.0005	6.39E-04	×	×
比較例12	20	0.000444444	5.87E-04	×	×
比較例13	35	0.000486111	1.28E-03	×	×
比較例14	25	0.0005	1.80E-03	×	×
比較例15	20	0.000444444	1.60E-03	×	×

※ 8.00E-04は $8.00 \times 10^{-4}$ を示す。

【0174】 図26は、本発明の実施例で得られた構造体（前記式（11）を満たす構造体）は、クラックや割れの発生が認められず、比較例で得られた構造体（式（11）を満たさない構造体）はクラックや割れの発生が認められることを示すグラフである。図26に示すように、前記式（11）を満たす構造体（実施例1～9）と満たさない構造体（比較例1～15）とは、前記式（11）の等号の場合の直線グラフを境界として、2つの領域に区分けされるが、これらの2つの領域は、クラックや割れの発生が認められない領域とクラックや割れの発生が認められる領域とにそれぞれ合致することがわかる。

【0175】 以下、第2の発明の実施例10～21及び比較例16～19として、表4～表8に示すようなアルミナC、チタニアA、チタニアBを材料に用いた構造体25～40を作製した。

【0176】 実施例10

セル外形（直径が100mm、長さが100mm、隔壁の厚さが101.6 $\mu$ m）、セル密度が400（cps i）の、アルミナCを用いた構造体25を、実施例1と同様にして作製した。この構造体25には、図2（d）に示すような形状でスリット4を入れた構造のものとした。なお、図2（d）におけるスリット4の形状は、ハニカム構造体10の上端面14に露出するスリット4の

長さをハニカム構造体10の直径の3/10（具体的には30mm）、また、スリット4のハニカム外壁に露出した中心軸方向の長さを、ハニカム外壁の全長に亘る100mmとした。得られた構造体25の体積は785cm<sup>3</sup>、重量は、270gであった。また、この構造体25を、電気炉による耐熱衝撃性試験を行ったところ、破壊温度は、800℃（750℃まではクラック発生が認められなかった）と極めて良好であった。以上の結果をまとめて表4に示す。

【0177】 電気炉による耐熱衝撃性試験

室温の試料を400℃に保持された電気炉に入れ、20分間経過後、試料を取り出して室温まで冷却した後、クラックの発生の有無を目視で確認した。クラックの発生がなければ、電気炉の温度を50℃ずつ上昇させ、同様な試験を繰り返した。最終的に、クラックが発生した温度を「破壊温度」とした。

【0178】 実施例11～13

実施例10において、セル外形、セル密度、スリットの形状を表4に示すように変えたこと以外は実施例10と同様にして構造体26～28を作製した。その結果及び耐熱衝撃性試験の結果をまとめて表4に示す。

【0179】

【表4】

	材料	構造体No.	セル構造	熱応力 緩和方策	アスペクト比 ( $(L3)/(P3)$ )	外形	ハニカム体積	ハニカム重量	破壊温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
実施例10	アルミナ-C	25	4/400	スリット	1.0	$\phi 100\text{mm} \times 100\text{mmL}$ スリット深さ: 外周から30mm スリット幅: 1セル分	785cc	270g	800
実施例11	アルミナ-C	28	10/300	スリット	1.0	$\phi 150\text{mm} \times 150\text{mmL}$ スリット深さ: 外周から42mm スリット幅: 1セル分	2651cc	1680g	700
実施例12	アルミナ-C	27	4/400	スリット	1.0	$\phi 130\text{mm} \times 130\text{mmL}$ スリット深さ: 外周から39mm スリット幅: 1セル分	1726cc	560g	750
実施例13	チタニア-A	28	10/300	スリット	1.0	$\phi 100\text{mm} \times 100\text{mmL}$ スリット深さ: 外周から30mm スリット幅: 1セル分	785cc	780g	750

## 【0180】実施例14

セル外形（直径が100mm、長さが100mm、隔壁の厚さが101.6 $\mu\text{m}$ ）、セル密度が400（cps i）の、アルミナCを用いた構造体29を、実施例1と同様にして作製した。この構造体29は、図13（c）に示すような形状で一辺の長さが35mmの正方形で、長さが100mmの第1のセグメント13を4個と周囲の異形（断面の長辺が35mm、長さが100mm）の第1のセグメント8個とを組み合わせセメントで接合した構造のものとした。得られた構造体29の体積は785 $\text{cm}^3$ 、重量は、270g（セメント分は除く）であった。また、第1のセグメント13のアスペクト比 \*

\* ( $(L1)/(P1)$ ) は、 $100/35=2.86$ であった。この構造体29を、電気炉による耐熱衝撃性試験を行ったところ、破壊温度は、800 $^{\circ}\text{C}$ と極めて良好であった。以上の結果をまとめて表5に示す。

## 【0181】実施例15～16

実施例14において、材料、セル外形、セル密度、第1のセグメントの構造を表5に示すように変えたこと以外は実施例14と同様にして構造体30～31を作製した。その結果及び耐熱衝撃性試験の結果をまとめて表5に示す。

## 【0182】

【表5】

	材料	構造体No.	セル構造	熱応力 緩和方策	アスペクト比 ( $(L1)/(P1)$ )	アスペクト比 ( $(L3)/(P3)$ )	外形	ハニカム体積	ハニカム重量	破壊温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
実施例14	アルミナ-C	29	4/400	分割・接合	2.86	1.0	$\phi 100\text{mm} \times 100\text{mmL}$ $\square 35\text{mm} \times 100\text{mmL}$ の セグメントをセメントで接合	785cc	270g (除:セメント分)	800
実施例15	アルミナ-C	30	4/400	分割・接合	12.5	1.0	$\phi 100\text{mm} \times 100\text{mmL}$ $\square 8\text{mm} \times 100\text{mmL}$ の セグメントをセメントで接合	785cc	270g (除:セメント分)	650
実施例16	チタニア-A	31	10/300	分割・接合	2.86	1.0	$\phi 100\text{mm} \times 100\text{mmL}$ $\square 35\text{mm} \times 100\text{mmL}$ の セグメントをセメントで接合	785cc	780g (除:セメント分)	750

## 【0183】実施例17

セル外形（直径が100mm、長さが120mm（間隔も含む）、隔壁の厚さが101.6 $\mu\text{m}$ ）、セル密度が400（cps i）の、アルミナCを用いた第2のハニカムセグメントを三段に分割した形状に構成してなる構造体32を、実施例1と同様にして作製した。この構造体32は、図17に示すような形状で長さが33.3mmの第2のセグメント15を3段に積層した構造のものとした。得られた構造体32の体積は785 $\text{cm}^3$ 、重量は、270gであった。また、第2のセグメント15のアスペクト比 [ $(P2)/(L2)$ ] は、 $100/33.3=3.0$ であった。この構造体32を、電気炉に

よる耐熱衝撃性試験を行ったところ、破壊温度は、800 $^{\circ}\text{C}$ と極めて良好であった。以上の結果をまとめて表6に示す。

## 【0184】実施例18～19

実施例17において、材料、セル外形、セル密度、第2のセグメントの構造を表6に示すように変えたこと以外は実施例17と同様にして構造体33～34を作製した。その結果及び耐熱衝撃性試験の結果をまとめて表6に示す。

## 【0185】

【表6】



	材料	構造体No.	セル構造	熱応力緩和方式	アスペクト比 ((P2)/(L2))	アスペクト比 ((L3)/(P3))	外形	ハニカム体積	ハニカム重量	破壊温度 (°C)
実施例17	アルミナ-C	32	4/400	多段	3.0	1.2	φ100mm×120mmL(間隔込み) φ100mm×33.3mmLの セグメントを互いに 10mm離して3段配置 各セグメントの位置関係は canningで固定	785cc	270g	800
実施例18	アルミナ-C	33	4/400	多段	6.0	1.25	φ100mm×120mmL(間隔込み) φ100mm×18.7mmLの セグメントを互いに 8mm離して8段配置 各セグメントの位置関係は canningで固定	785cc	270g	850
実施例19	チタニア-A	34	10/300	多段	3.0	1.2	φ100mm×120mmL(間隔込み) φ100mm×33.3mmLの セグメントを互いに 10mm離して3段配置 各セグメントの位置関係は canningで固定	785cc	760g	750

## 【0186】実施例20

セル外形(直径が100mm、長さが100mm、隔壁の厚さが101.6μm)、セル密度が400(cpsi)の、アルミナCを用いたセル隔壁の、排ガスの貫流方向(中心軸方向)に配設した一以上の切り欠き部を備えた構造体35を、実施例1と同様にして作製した。この構造体35は、図18に示すような形状で一以上の切り欠き部16を備えた構造のものとした。得られた構造体35の体積は785cm<sup>3</sup>、重量は、270gであつた。この構造体35を、電気炉による耐熱衝撃性試験を\*

\*行ったところ、破壊温度は、750°Cと極めて良好であった。以上の結果をまとめて表7に示す。

## 【0187】実施例21

実施例20において、材料、セル外形、セル密度を表7に示すように変えたこと以外は実施例20と同様にして構造体36を作製した。その結果及び耐熱衝撃性試験の結果をまとめて表7に示す。

## 【0188】

【表7】

	材料	構造体No.	セル構造	熱応力緩和方式	アスペクト比 ((L3)/(P3))	外形	ハニカム体積	ハニカム重量	破壊温度 (°C)
実施例20	アルミナ-C	35	4/400	切り欠き部	1.0	φ100mm×100mmL	785cc	270g	750
実施例21	チタニア-A	36	10/300	切り欠き部	1.0	φ100mm×100mmL	785cc	760g	700

## 【0189】比較例16～19

熱応力緩和手段(実施例10におけるスリットの形成、実施例14における第1のセグメントへの分割、実施例17における第2のセグメント構造の形成及び実施例20における切り欠き部の形成)を施さなかったこと、並びに材料、セル外形、セル密度、体積、重量を表8に示す

\*すように変えたこと以外は実施例1と同様にして構造体37～40を作製した。その結果及び耐熱衝撃性試験の結果をまとめて表8に示す。

## 【0190】

【表8】

	材料	構造体No.	セル構造	熱応力緩和方式	アスペクト比 ((L3)/(P3))	外形	ハニカム体積	ハニカム重量	破壊温度 (°C)
比較例16	アルミナ-C	37	4/400	—	1.0	φ100mm×100mmL	785cc	270g	800
比較例17	アルミナ-C	38	10/300	—	0.24	φ250mm×60mmL	2945cc	1850g	550
比較例18	チタニア-A	39	10/300	—	1.0	φ100mm×100mmL	785cc	760g	550
比較例19	チタニア-B	40	10/300	—	1.0	φ100mm×100mmL	785cc	530g	450

## 【0191】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によって、従来から自動車排ガス浄化用途に広く普及されているコーゼライトに比較して、熱膨張率の高い( $\alpha \geq 1$ )、すなわち耐熱衝撃性の低い構造体(担体)材料を用いた場合であっても、構造体としては十分な耐熱衝撃性を有し、長期的な使用が可能な排ガス浄化用ハニカム構造体及び排ガス浄化用ハニカム触媒体を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の一例を模式的に示す説明図で、(a)は斜視図、(b)は平面図をそれぞれ示す。

【図2】 スリットを有する本発明の排ガス浄化用ハニ

カム構造体の一例を模式的に示す斜視図である。

【図3】 スリットを有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の他の例を模式的に示す斜視図である。

【図4】 スリットを有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の他の例を模式的に示す斜視図である。

【図5】 スリットを有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の他の例を模式的に示す斜視図である。

【図6】 スリットを有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の他の例を模式的に示す斜視図である。

【図7】 スリットを有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の他の例を模式的に示す斜視図である。

【図8】 スリットを有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の他の例を模式的に示す斜視図である。

【図9】 スリットを有する本発明の排ガス浄化用ハニ

カム構造体のスリットの配置例を模式的に示す説明図であり、(a)は平面図、(b)はその正面図、(c)はその側面図、(d)はその底面図である。

【図10】 スリットを有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体のスリットの形成方法を示す説明図であり、(a)はセル隔壁に平行に形成した例、(b)はセル隔壁を斜めに切断するように形成した例をそれぞれ示す。

【図11】 スリットを有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体のスリット先端の応力緩和構造を模式的に示す説明図であり、(a)は先端が曲率をもった応力緩和部を有する例、(b)は先端が分岐した例をそれぞれ示す。

【図12】 スリットを有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体のスリットの形態を模式的に示す説明図であり、(a)はセル隔壁を部分的に切断した例、(b)はセル隔壁を部分的に除去した例をそれぞれ示す。

【図13】 径方向に分割された二以上の第1のハニカムセグメントの各種の例を模式的に示す説明図である。

【図14】 径方向に分割された二以上の第1のハニカムセグメントのアスペクト比を模式的に示す斜視図である。

【図15】 本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体から切り出されたテストピースの一例を模式的に示す斜視図である。

【図16】 4点曲げ試験の例を模式的に示す説明図である。

【図17】 中心軸に対して垂直な平面で分割された二以上の第2のハニカムセグメントの一例を模式的に示す斜視図である。

【図18】 排ガスの貫流方向に配設された一以上の切り欠き部を有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の一例を模式的に示す説明図である。

【図19】 排ガスの貫流方向に配設された一以上の切

\*り欠き部を有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の他の例を模式的に示す説明図である。

【図20】 排ガスの貫流方向に配設された一以上の切り欠き部を有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の他の例を模式的に示す説明図である。

【図21】 排ガスの貫流方向に配設された一以上の切り欠き部を有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の他の例を模式的に示す説明図である。

【図22】 排ガスの貫流方向に配設された一以上の切り欠き部を有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の他の例を模式的に示す説明図である。

【図23】 排ガスの貫流方向に配設された一以上の切り欠き部を有する本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の他の例を模式的に示す説明図である。

【図24】 本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体において、セル隔壁厚さを、そのセル隔壁の断面が、逆台形状、糸巻き状又は長方形に変化させた例を模式的に示す断面図である。

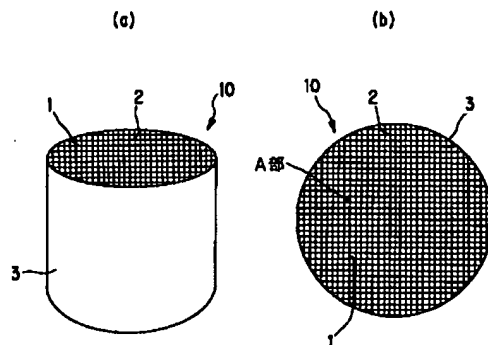
【図25】 本発明の排ガス浄化用ハニカム構造体の全体のアスペクト比 $[(L3)/(P3)]$ を模式的に示す斜視図である。

【図26】 本発明の実施例で得られた構造体(式(11)を満たす)は、クラックや割れの発生が認められず、比較例で得られた構造体(式(11)を満たさない)はクラックや割れの発生が認められることを示すグラフである。

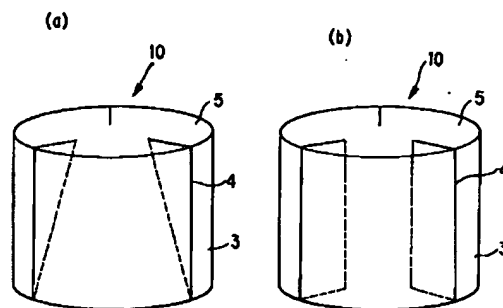
【符号の説明】

1…セル、2…セル隔壁、3…ハニカム外壁、4…スリット、4a…分岐部、4b…応力緩和部、5、5a、5b、5c、5d、5e、5f…ハニカム外壁の端面、6、6a、6b、6c…端面エッジ部、7…連結部、10…排ガス浄化用ハニカム構造体、13…第1のハニカムセグメント、14…接合層、15…第2のハニカムセグメント、16…切り欠き部、20…テストピース。

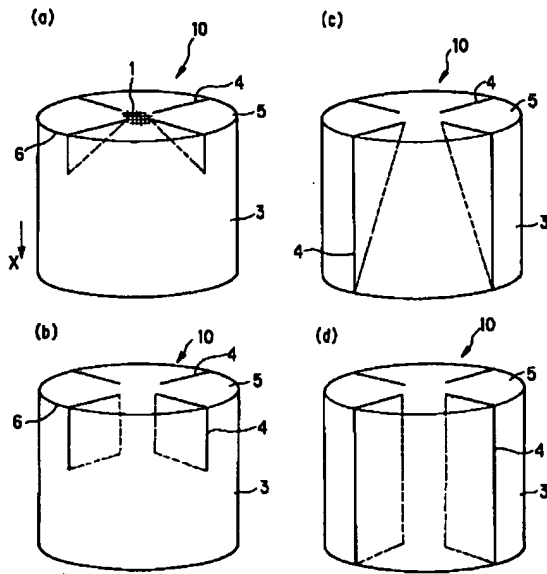
【図1】



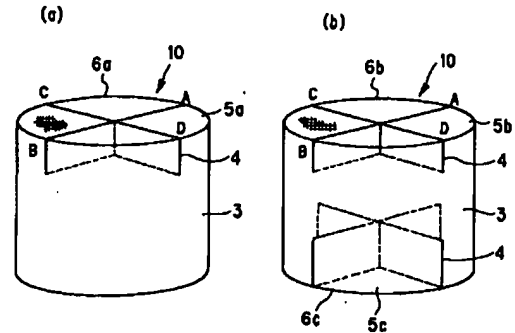
【図3】



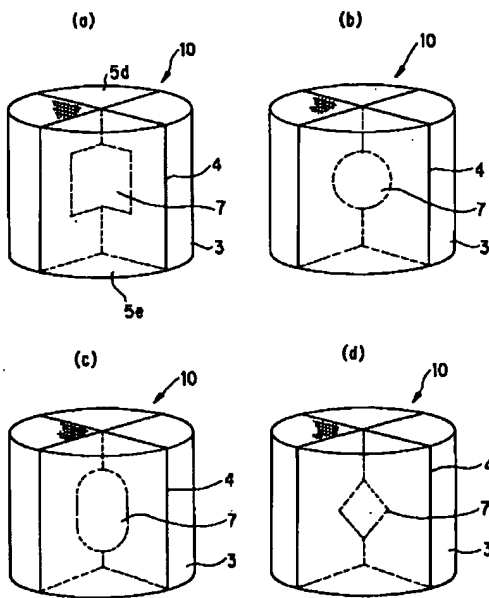
【図2】



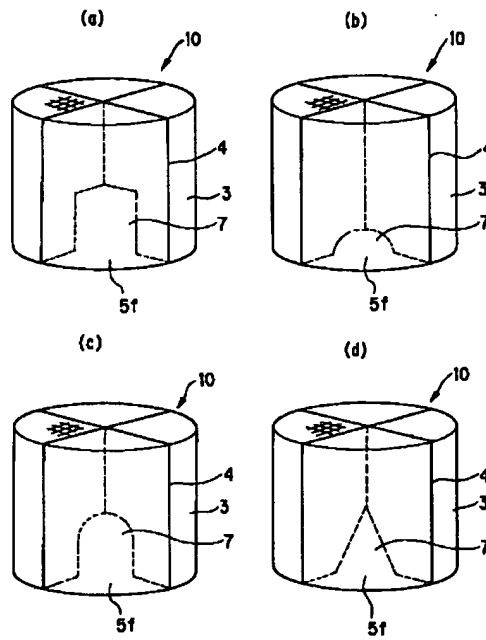
【図4】



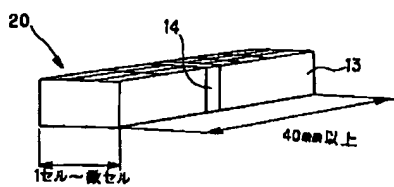
【図5】



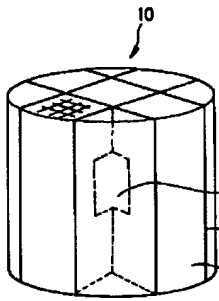
【図6】



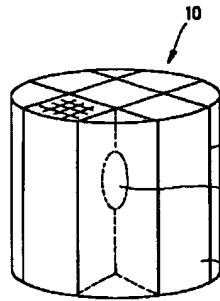
【図15】



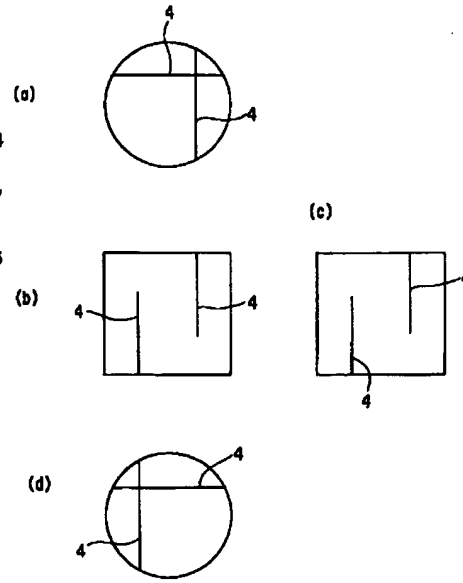
【図7】



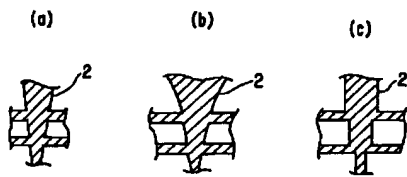
【図8】



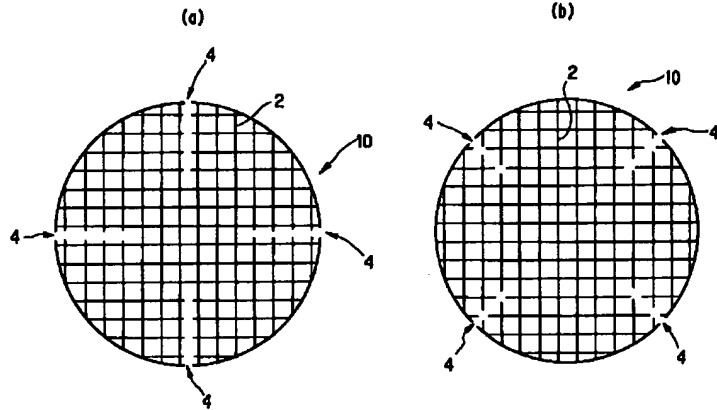
【図9】



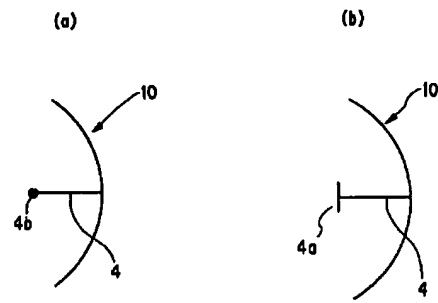
【図24】



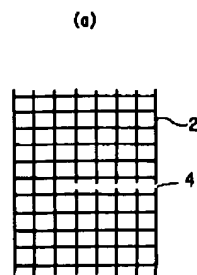
【図10】



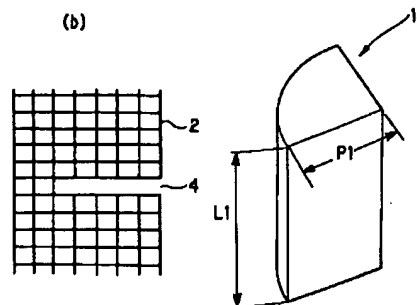
【図11】



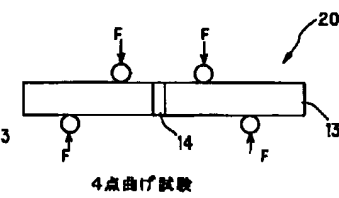
【図12】



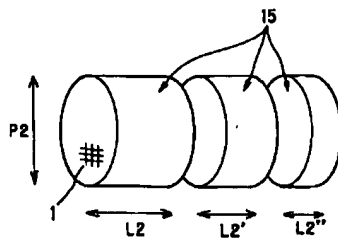
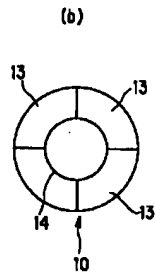
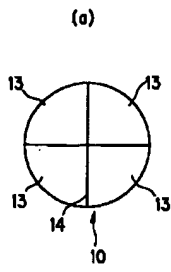
【図14】



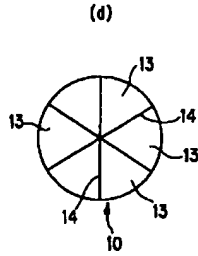
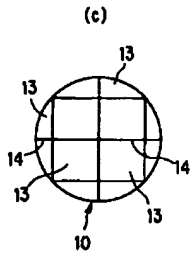
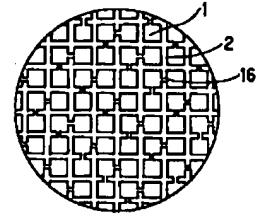
【図16】



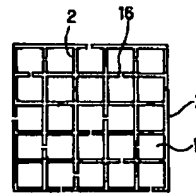
【図13】



【図18】



【図21】

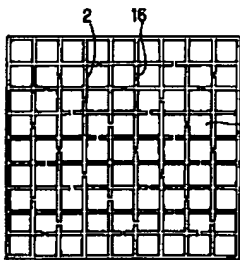


【図23】

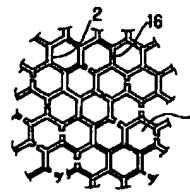
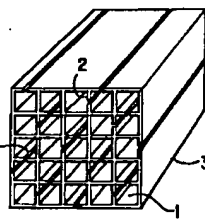


【図22】

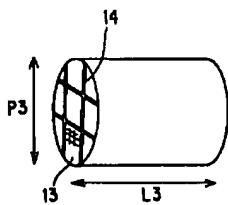
【図19】



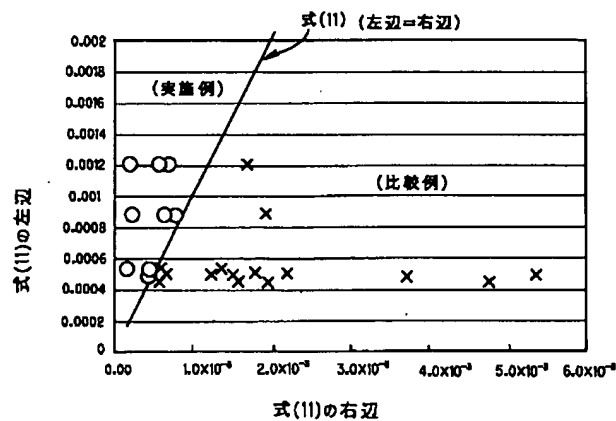
【図20】



【図25】



【図26】



フロントページの続き

(72)発明者 高木 茂和  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

(72)発明者 宮入 由紀夫  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

F ターム(参考) 3G091 AB01 BA10 GA11 GB02W  
GB03W GB04W GB05W GB09X  
GB10X GB13X GB15X GB16X  
GB17X  
4D048 AA06 AB02 BA03X BA07X  
BA41X BB02  
4G069 AA01 AA03 AA08 BA01B  
BA04B BC01A BC08A BC42A  
BC43A BC69A CA03 DA06  
EA19 ED03 ED06 FB71